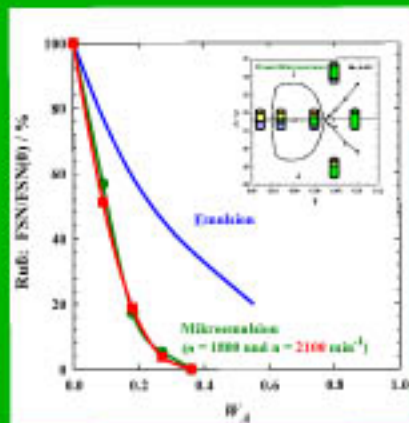
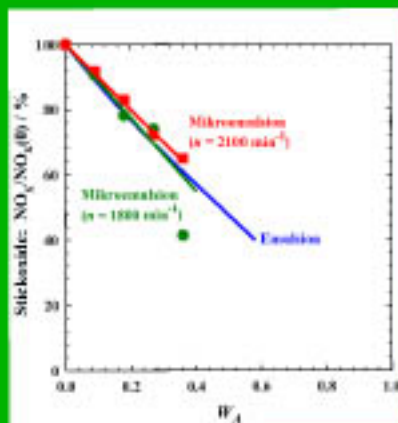


Schadstoffarme und effiziente Verbrennung von Kraftstoffen in Form von Mikroemulsionen



Schadstoffarme und effiziente Verbrennung von Kraftstoffen in Form von Mikroemulsionen

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Axel Nawrath

aus Leverkusen

Köln 2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2006

978-3-86727-339-8

Berichterstatter:

Prof. Dr. Reinhard Strey

Prof. Dr. Klaus Meerholz

Tag der mündlichen Prüfung: 29.05.2006

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-339-8

**Meinen Kindern Bastian, Joshua und Mascha
und meiner Frau Silke**

ABSTRACT

Increasing emissions of particulate matter and ozone move the combustion of fuels with less pollution to the public agenda. Climate protection and decreasing resources demand savings of fossil fuels. In the last decades it could be demonstrated, that mixing fuel with water can reduce the amount of pollutants. However, most of these compound fuels were based on instable emulsions with short shelf lives, which, as a result, did not become accepted. A new, promising approach to overcome this problem is the use of microemulsions, whose main feature is their thermodynamically stability. Therefore, this work deals with the development of one phase diesel- and btl-microemulsions with bicontinuous microstructures by systematically studying their phase behaviour. In particular, mixtures of a non-ionic ethoxilated fatty alcohol and ionic ammonia oleate fuel-microemulsions, which exhibit high temperature stability, were generated. The combustion of microemulsions with water ratios up to 45 % was analyzed at several engine test benches, employing diverse motors from a simple Hatzmotor up to modern VW-TDI and Deutz motors. The surprising result of the combustion experiments was the discovery of a more efficiency combustion of fossil fuel and as such a reduction of the CO₂ output of about 10 %. Concurrent the emissions of NO_x were decreased from 20 to 60 %. The carbon particulate matter was reduced dramatically up to the point of soot free combustion. Other measures to reduce pollutants of combustion result in a soot-NO_x-trade-off. By contrast, the simultaneous decrease of carbon particulate matter and NO_x found in this study is an exciting result. The technical applicability of the microemulsions could be demonstrated in first on-road tests. Thus, the use of fuel-microemulsions could contribute to sustainable developments in global climate protection and, on a local scale, the prevention of air pollution.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Steigende Feinstaub- und Ozonkonzentrationen rücken eine schadstoffarme Verbrennung von Energieträgern in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses. Klimaschutz und knappe Ressourcen erfordern Einsparungen von Kraftstoffen auf Basis fossiler Energieträger. Eine deutliche Reduzierung des Schadstoff-Ausstoßes kann, wie schon in den vergangenen Jahrzehnten gezeigt wurde, durch die Beimischung von Wasser zum Kraftstoff erreicht werden. Allerdings konnte sich dieser meist auf Emulsionen basierende Kraftstoff aufgrund seiner geringen Lagerstabilität nicht durchsetzen. Einen viel versprechenden Ansatz zur Überwindung dieses Problems bilden Mikroemulsionen, die sich durch ihre thermodynamische Stabilität auszeichnen. In dieser Arbeit wurden daher einphasige Diesel- und BTL- Mikroemulsionen mit bikontinuierlicher Mikrostrukturierung durch die systematische Untersuchung des Phasenverhaltens entwickelt. Insbesondere die Mischung eines nichtionischen Fettalkoholethoxilates mit dem ionischen Ammoniumoleat lieferte Kraftstoff-Mikroemulsionen mit einer hohen Temperaturstabilität. Die Verbrennungseigenschaften dieser bis zu 45 % Wasser enthaltenden Kraftstoff-Mikroemulsionen wurden an mehreren Motorenprüfständen untersucht, die vom einfachen Hatzmotor bis hin zu modernen VW-TDI und Deutz-Motoren reichten. Das überraschende Ergebnis dieser Verbrennungsexperimente ist die Einsparung des fossilen Kraftstoffs und damit des CO_2 in einer Größenordnung von 10 %. Gleichzeitig wurde die NO_x -Emission deutlich um 20 bis 60 % reduziert. Auch die Rußbildung nahm drastisch bis hin zur Rußfreiheit ab. Entgegen dem bei anderen Maßnahmen zur schadstoffarmen Verbrennung beobachteten Ruß- NO_x -Trade-Off ist die gleichzeitige Abnahme von Ruß und NO_x ein erstaunliches Ergebnis. Die technische Anwendbarkeit wurde in ersten Praxistesten unter Beweis gestellt. Somit können Mikroemulsions-Kraftstoffe im Sinne der Nachhaltigkeit auf globaler Ebene zum Klimaschutz und auf lokaler Ebene zur Luftreinhaltung beitragen.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2002 bis Februar 2006 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Reinhard Strey durchgeführt. Ich möchte ihm herzlichst für die hochinteressante, spannende und zukunftsorientierte Themenstellung der Kraftstoff-Mikroemulsionen danken. Er gab mir die Möglichkeit, dieses Projekt äußerst selbstständig und mit vielen Freiheiten zu bearbeiten und sowohl tief greifende wissenschaftliche Erkenntnisse als auch wertvolle Erfahrungen zur praktischen Anwendung dieser Erkenntnisse zu gewinnen. Als Doktorvater hat er mir mit seinen Denkanstößen und stetem Interesse immer weiter geholfen.

Ich möchte Prof. Dr. Klaus Mehrholz für die Erstellung des Zweitgutachtens und das Interesse an meiner Arbeit danken.

In das Themengebiet der Mikroemulsionen wurde ich von Dr. Thomas Sottmann und Dr. Karsten Kluge eingeführt. Dr. Thomas Sottmann danke ich besonders für die anregenden Diskussionen und die kritische Durchsicht der Manuskripte dieser Arbeit. Ebenso danke ich Klaus Rottländer für das Korrekturlesen dieser Arbeit, für seine Diskussionsbereitschaft und für einige flankierende Vorarbeiten zu diesem Projekt. Bei Kai Zhang bedanke ich mich für seine Mitarbeit im Rahmen seiner Tätigkeit als studentische Hilfskraft.

Mein besonderer Dank gilt auch dem Ingenieur-Wissenschaftler Prof. Dr. Christof Simon vom Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier und seinem Team für die fruchtbare Zusammenarbeit. Im Rahmen dieser wurden in Trier zahlreiche Motorenprüfstandsmessungen mit Mikroemulsions-Kraftstoffen durchgeführt. Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Erika Trapel für die Möglichkeit zur Durchführung eines Verbrennungsversuches an der Universität Duisburg-Essen.

Im Rahmen der Patentierung von Kraftstoff-Mikroemulsionen mit Unterstützung der Universität zu Köln finanzierte die PROVendis GmbH eine Testreihe an einem Motorenprüfstand bei I.S.P. GmbH in Salzbergen. Für diese Förderungen sowie bei dem I.S.P.-Mitarbeiter S. Steuer möchte ich mich bedanken. Ich danke auch für die Zusammenarbeit mit der Gfa mbH und Gfe mbH, die die Untersuchungen von BTL-Mikroemulsionen an einem Testmotor in Gütersloh ermöglichte.

Bei dem Landesministerium für Umwelt, Natur- und Verbraucherschutz NRW (MUNLV) bedanke ich mich für das große Interesse an meiner Arbeit sowie für die Finanzierung eines Praxistestes bei dem TÜV Essen, der von Herrn Michelmann mit einem PKW der Firma Unicar aus Aachen durchgeführt wurde.

In Kooperation mit dem Kölner Betrieb AWB wurde ein Langzeit-Test mit einem LKW im Stadtverkehr begonnen. Dafür möchte ich meinen Dank an Herrn Geist, Herrn Roth und an alle Mitwirkende bei der AWB sowie für die technische Unterstützung an Herrn Otten und Herrn Garska von Mercedes-Benz richten.

Aus den Reihen der Universität zu Köln danke ich Dr. Lhoussaine Belkoura für die Bereitstellung der Kryo-TEM-Aufnahmen und die Einführung in diese Thematik.

Auch Herrn Dipl.-Ing Wolfgang Röhl bin ich zu Dank verpflichtet. Seine Kompetenz und Hilfsbereitschaft ermöglichte eine reibungslose Nutzung des gesamten technischen Equipments, das zur Untersuchung von Mikroemulsionen benötigt wurde. Auch der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herbert Metzner sei für die Behebung aller mechanischen Probleme gedankt.

An dieser Stelle danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für physikalische Chemie I der Universität zu Köln für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre. Darunter möchte ich meine Laborkollegen Dr. Stefan Müller, Bodo Wallikewitz, Klaus Rottländer, Natalie Buchazov und in letzter Zeit auch Martin Gotter besonders erwähnen. Das äußerst gute Arbeitsklima hat das wissenschaftliche Arbeiten sehr gefördert.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Barbara und Manfred Nawrath sowie meiner Frau Silke Haeseler-Nawrath, die mich in jeder nur erdenklichen Hinsicht unterstützt und somit diese Arbeit erst ermöglicht haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Wasserhaltige Treibstoffe	2
1.2	Thermodynamisch stabile Mikroemulsionen	4
1.3	Zielstellung.....	5
2	DER WEG ZU MIKROEMULSIONS-TREIBSTOFFEN - DIE STORY	7
2.1	Die ersten Schritte	7
2.1.1	Systematische Entwicklung von Wasser-Diesel-Mikroemulsionen	7
2.1.1.1	<i>Die erste Diesel-Mikroemulsion.....</i>	7
2.1.1.2	<i>Variation des Wasseranteils.....</i>	10
2.1.1.3	<i>Einsatz technischer nichtionischer Tenside</i>	11
2.1.1.4	<i>Diesel-Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden</i>	16
2.1.1.5	<i>Technische ionische Tenside</i>	18
2.1.1.6	<i>Temperatur - Invarianz</i>	19
2.1.1.7	<i>Zusammenfassung des Entwicklungsstandes</i>	22
2.1.2	Erster Verbrennungsversuch an einem Motorenprüfstand.....	23
2.1.2.1	<i>Das Messprogramm</i>	23
2.1.2.2	<i>Die Temperatur des Abgases.....</i>	24
2.1.2.3	<i>Kraftstoff - Verbrauch</i>	24
2.1.2.4	<i>Schadstoff-Emissionen</i>	25
2.1.2.5	<i>Erstes Resümee.....</i>	28
2.2	Diesel-Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen	30
2.2.1	Systematische Entwicklung temperaturinvarianter Diesel-Mikroemulsionen .	30
2.2.1.1	<i>Abhängigkeit des komplexen Phasenverhaltens von dem Salzgehalt.....</i>	30
2.2.1.2	<i>Variierenden Wasseranteilen mit Hilfe von Salz-Titrations</i>	32
2.2.2	Systematische Verbrennungsversuche mit einem modernen VW-TDI-Motor	36
2.2.2.1	<i>Das Messprogramm der ersten Messreihe.....</i>	36
2.2.2.2	<i>Die erste Messreihe</i>	37
2.2.3	Technische Diesel-Mikroemulsionen mit kleineren Wasseranteilen	38
2.2.3.1	<i>Verwendung von technischem AOT.....</i>	38
2.2.3.2	<i>Temperaturinvariante Mikroemulsionen mit geringen Wasseranteilen.....</i>	40
2.2.3.3	<i>Mikroemulsionen mit Wasseranteilen oberhalb von 10 %.....</i>	41
2.2.3.4	<i>Auswirkung verschiedener Elektrolyte auf das Phasenverhalten</i>	42
2.2.4	Verbrennung von Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen.....	44
2.2.4.1	<i>Das Messprogramm der 2. Messreihe.....</i>	44
2.2.4.2	<i>Verlauf der 2. Messreihe</i>	44
2.2.4.3	<i>Die Ergebnisse beider Messreihen.....</i>	45
2.2.5	Zwischenbilanz.....	52

2.3	Umweltfreundliche Tenside	54
2.3.1	Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit geeigneten Tensidsystemen.	54
2.3.1.1	<i>Erprobung verschiedener Tensidsysteme</i>	54
2.3.1.2	<i>Ammoniumoleat als umweltfreundliches ionisches Amphiphil</i>	56
2.3.1.3	<i>Einfluss von Ethanol auf das Phasenverhalten</i>	59
2.3.1.4	<i>Elektronenmikroskopische Untersuchung der Diesel-Mikroemulsionen</i>	60
2.3.1.5	<i>Durchstimmung des Wasseranteils für Verbrennungsversuche</i>	63
2.3.1.6	<i>Zusammenfassung der Untersuchungen zum Phasenverhalten</i>	65
2.3.2	Ein Verbrennungsversuch mit einer ausgewählten Mikroemulsion	66
2.3.2.1	<i>Die Messung</i>	66
2.3.2.2	<i>Der Kraftstoff - Verbrauch</i>	67
2.3.2.3	<i>Schadstoffe</i>	68
2.3.2.4	<i>Bilanz dieser Messreihe</i>	69
2.3.3	Verbrennung von Mikroemulsionen mit systematisch variierendem Wasseranteil	70
2.3.3.1	<i>Umfangreiche Untersuchungen in Trier</i>	70
2.3.3.2	<i>Leistung</i>	71
2.3.3.3	<i>Energie - Verbrauch</i>	71
2.3.3.4	<i>Die CO₂ - Bilanz</i>	76
2.3.3.5	<i>NO_x - Emissionen</i>	78
2.3.3.6	<i>Ruß - Emissionen</i>	81
2.3.3.7	<i>Beschleunigungsversuche mit transientem Motoren-Betrieb</i>	84
2.3.3.8	<i>Verbrennung von Mikroemulsionen bei gleichzeitiger Abgasrückführung</i> ..	85
2.3.3.9	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Verbrennungsversuchen</i>	89
2.4	Erprobung von Diesel-Mikroemulsionen in Praxistesten	91
2.4.1	Praxistest mit einem PKW	91
2.4.1.1	<i>Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Haltermannndiesel</i>	91
2.4.1.2	<i>Untersuchung an einem Rollenprüfstand beim TÜV</i>	92
2.4.2	Praxistest im Stadtverkehr in Kooperation mit AWB	94
3	MIKROEMULSIONEN AUF BASIS VON BTL - KRAFTSTOFFEN	97
3.1	Entwicklung von Bio-Par-Mikroemulsionen	97
3.1.1	Charakterisierung von Bio-Par	97
3.1.2	Zur Verbrennung geeignete Bio-Par-Mikroemulsionen	99
3.2	Verbrennungsversuche mit Bio-Par - Mikroemulsionen	102
3.2.1	Vergleich von Bio-Par- und Diesel-Mikroemulsionen (Messprogramm).....	102
3.2.2	Ergebnisse der Verbrennungsexperimente	103
3.2.2.1	<i>Der Kraftstoffverbrauch</i>	103
3.2.2.2	<i>Schadstoff-Entwicklung</i>	104
3.3	Resümee zu den Untersuchungen von Bio Par-Mikroemulsionen.....	105
4	DISKUSSION	107

4.1	Der Einfluss wasserhaltiger Mikroemulsionen auf die Verbrennung	107
4.2	Praktische Lösungen für die anwendungsbezogene Nutzung von Mikroemulsionen als Kraftstoff.....	114
4.3	Ausblick und Perspektiven.....	117
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	119
6	ANHANG.....	122
6.1	Grundlagen	122
6.1.1	Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen	122
6.1.1.1	<i>Definitionen</i>	122
6.1.1.2	<i>Das Phasenprisma</i>	123
6.1.1.3	<i>Das Fischdiagramm</i>	125
6.1.1.4	<i>Effizienz nichtionischer Tenside und der Einfluss verschiedener Öle</i>	128
6.1.1.5	<i>Quaternäre und Multikomponentensysteme</i>	129
6.1.1.6	<i>Technische Tenside</i>	130
6.1.1.7	<i>Einfluss von Additiven</i>	131
6.1.1.8	<i>Ionische Tenside</i>	131
6.1.1.9	<i>Mischungen aus nichtionischen und ionischen Tensiden</i>	132
6.1.2	Chemie der motorischen Verbrennung	134
6.1.2.1	<i>Verbrennungsmotoren</i>	134
6.1.2.2	<i>Thermodynamik von Kreisprozessen</i>	136
6.1.2.3	<i>Diesel-Kraftstoffe</i>	140
6.1.2.4	<i>Verbrennungsmechanismen</i>	142
6.1.2.5	<i>Schadstoffbildung</i>	145
6.2	Experimentelles	149
6.2.1	Verwendete Substanzen	149
6.2.2	Bestimmung des Phasenverhaltens	153
6.2.3	Motorenprüfstandsmessungen.....	156
6.3	Tabellen	158
6.4	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	165
6.5	Literatur	169

1 EINLEITUNG

Die globale Klima-Erwärmung, der Ressourcenverbrauch und die Umweltbelastungen wie z.B. die Luftverschmutzung stellen enorme weltweite Probleme dar, die nicht nur unseren Wohlstand und unsere Gesundheit, sondern auch unsere Existenzgrundlagen gefährden. Diese Probleme im Sinne der Nachhaltigkeit zu lösen, ist eine der größten Herausforderungen an die Menschheit.

So ist die heutige Verbrennung fossiler, erdölbasierter Kraftstoffe in vielfacher Hinsicht problematisch. Der Weltölverbrauch liegt derzeit bei ca. 3.5 Mrd. Jahrestonnen, wobei ungefähr 90 % zur Energieerzeugung, d.h. als Kraftstoffe für Fahrzeuge, Schiffe und Flugzeuge sowie als Brennstoffe für Kraftwerke und Heizungen verbraucht werden. Bei einem gleich bleibenden Verbrauch würden die Weltölvorräte nur noch 50 bis 100 Jahre ausreichen. Aber mit Blick auf die globale wirtschaftliche Entwicklung insbesondere im asiatischen Raum ist eher mit einem Anstieg des Bedarfs zu rechnen. Effizientere Verbrennungsverfahren sind auch zur Verringerung des Ausstoßes an klimaschädlichem CO₂ erforderlich. Das Verbrennungsprodukt CO₂ reflektiert in der Erdatmosphäre die von der Erdoberfläche emittierte Wärmestrahlung. Daher gilt CO₂ aufgrund der großen ausgestoßenen Mengen als Hauptursache des Treibhauseffektes. So wurde 2001 im dritten Bericht des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) [1] eine mittlere Erwärmung des Klimas um 1.4 bis 5.8°C bis zum Jahre 2100 gegenüber 1990 prognostiziert. Kraftstoffe auf Basis nachwachsender, also CO₂-bindender Rohstoffe verringern sowohl den Netto-CO₂-Ausstoß als auch die zunehmend mit Schwierigkeiten beladene Abhängigkeit vom Erdöl. So schreibt eine EU-Richtlinie [2] EU-weite Mindestanteile von 5.75 % solcher Biokraftstoffe im Verkehrssektor bis Ende 2010 vor. Zur Förderung dieser Biokraftstoffe ist z.B. in der BRD deren bis zu 5 %-ige Beimischung seit 2004 von der Mineralölsteuer befreit.

Auf lokaler Ebene führt die Verbrennung sowohl von fossilen als auch von biogenen Kraftstoffen zur erheblichen Emission von Schadstoffen, welche die Luft- und damit auch die Lebensqualität in erheblichem Maße einschränken. So veranlassen insbesondere die hohen Belastungen durch Rußpartikel, die bei der Verbrennung von Diesel und deren Ersatzkraftstoffen entstehen, viele Städte zur Aufstellung von Luftreinhalteplänen. Feinstäube und Rußpartikel werden über die Lunge eingeatmet und können so gesundheitliche Schäden verursachen [3,4]. Darüber hinaus adsorbieren diese Feinstäube zusätzliche Schadstoffe an ihren Oberflächen. Aber auch andere Schadstoffe wie z.B. NO_x stellen große Probleme dar. So erzeugen diese unter Sonneneinstrahlung bodennahes Ozon [5]. Sind die von der Tageszeit abhängigen Konzentrationen von Ozon zu hoch, stellen auch diese eine Gefährdung für die Gesundheit und darüber hinaus in besonderem Maße für die pflanzliche Vegetation dar. Durch technische Entwicklungen wie die Abgasnachbehandlung

durch z.B. Abgaskatalysatoren konnten die Schadstoff-Emissionen bisher nur teilweise vermindert werden. So lassen sich z.B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe und CO mit Hilfe eines Oxidationskatalysators fast vollständig reduzieren. Ruß und NO_x stellen aber weiterhin eine große Belastung dar, zumal fast alle innermotorischen Maßnahmen zu einem Ruß-NO_x-Trade-Off führen. D.h., dass NO_x-senkende Maßnahmen die Ruß-Belastung erhöhen und umgekehrt. Um dennoch eine weitere Reduzierung der Schadstoff-Emissionen zu erreichen, wie es z.B. auch durch die EU (z.B. Euro 5) gefordert wird, müssen neue Wege gefunden werden.

1.1 Wasserhaltige Treibstoffe

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Verbrennungseffizienz von Motoren bei gleichzeitiger Verringerung des Schadstoff-Ausstoßes ist die Verwendung von speziellen Kraftstoffen, insbesondere von wasserhaltigen. So sind in der Literatur eine Vielzahl von Kraftstoffen bekannt, welche aus einer wässrigen und einer öligen Phase zusammengesetzt sind, wie z.B. Wasser in Öl Emulsionen (w/o). In diesen liegt die wässrige Phase in Form von Tropfen mit einer Größe von mehreren Mikrometern in der kontinuierlichen Ölphase vor. Emulgatoren verhindern dabei die schnelle Auftrennung dieser kinetisch stabilisierten Emulsion [6-9]. Motivation für den Einsatz solcher besonderen Kraftstoffe ist die positive Wirkung der Wasserzugabe auf die Verbrennungseigenschaften. So wurde u.a. in [10-12] von Reduzierungen der NO_x- CO- und Ruß-Emissionen mit zunehmenden Wasseranteilen berichtet. Dabei wurde als Ursache für die geringere Bildung von NO_x die erniedrigte Verbrennungstemperatur angeführt. Die in diesen Versuchen gefundene effizientere Verbrennung wurde mit Hilfe des so genannten Dampfmaschinen-Effektes des verdampften Wassers erklärt. Auch andere Verfahren, die Wasser in den Verbrennungsraum eintragen, wie z.B. die geschichtete Wassereinspritzung [13,14] führen zu Verbesserungen, sind den Emulsionskraftstoffen aber unterlegen [10].

Im Folgenden werden die wichtigsten in der Literatur erscheinenden Arbeiten und Patentschriften zum Thema wasserhaltige Kraftstoffe zusammengefasst. *Feuerman* formulierte bereits 1979 eine Emulsion aus Benzin, Wasser und nichtionischen Tensiden und erzielte so bei der Verbrennung eine Reduzierung umweltschädlicher Abgase [15]. Mit Wasser-Diesel-Emulsionen gelang dieses unter anderem *S. D. Schwab* [16]. Die wässrige Phase bot *Peter-Hoblyn* neue Möglichkeiten zur Aufnahme von wasserlöslichen Additiven, welche bei der Verbrennung eine zusätzliche NO_x-senkende Wirkung haben sollten [17]. Zur Rußminderung setzte *Trapel* H₂O₂ in Diesel-Emulsionen ein [18]. *Genova et al.* stabilisierten Diesel-Kraftstoffe mit kleineren Wasseranteilen durch Glykolipide und große Anteile an mittelkettigen Alkoholen als Cotenside [19]. Anschließend erweiterten sie diese wasserhaltigen Dieselmotorkraftstoffe um weitere Treibstoffarten [20]. *Alliger* fand eine Methode

zur Produktion von Emulsionen mit Bunker Öl [21], welches als Treibstoff in der Schifffahrt Verwendung findet. In zahlreichen Entwicklungen z.B. von *Wenzel* [22] und *Davis* [23,24] wurden überwiegend kurzkettenige Alkohole als wässrige Phase eingesetzt, so dass diese Kraftstoffe entweder keine oder nur geringe Wasseranteile beinhalteten. Zu diesen alkoholreichen Kraftstoffen veröffentlichten *A.W. Schwab* und *Pryde* umfassende Arbeiten. Als Kraftstoff verwendeten sie zum einen Diesel [25,26] und zum anderen pflanzliche Öle [27,28]. Auch *Hazbun* und *Schon* vermischten Diesel, Benzin und Kerosin [29,30] mit Methanol.

Bei der Vermischung verschiedener Treibstoffe mit Wasser, kurz- und mittelkettigen Alkoholen und Additiven erkannten u.a. *Sexton* [31] und *Steinmann* [32] die Bedeutung verschiedener Tensidkombinationen, benötigten aber hohe Tensidmengen zur Stabilisierung relativ kleiner Wasseranteile. Beachtenswert sind auch Kraftstoffentwicklungen mit geringen Wasser- und hohen Alkoholanteilen von *Bourrel et al.* von 1984 [33], an denen der Konzern ELF Aquitaine beteiligt war. Später testete der Konzern wasserhaltige Diesel-Emulsionen in Bus- und LKW-Flotten in mehreren französischen Städten wie Paris, Lion und Chambéry sowie anschließend in Berlin und führte das Produkt Aquazole für den Schwerlastverkehr bis 1999 zur Marktreife [12,34]. In Konkurrenz dazu wurde der Diesel-Emulsionstreibstoff PuriNOx mit 10 bis 20 % Wasser von der Firma Lubrizol zur Verbesserung der Schadstoff- und Energiebilanz auf den Markt gebracht [35]. Die Firma wirbt mit der Reduzierung der NO_x-Emission um 20 bis 30 % und der Rußpartikel um 50 bis 65 %. Mit einem ganz anderen Ansatz entwickelte Gunnerman 2001 zweiphasige Treibstoffe mit hohen Wasseranteilen zwischen 20 und 80 % [36], welche technisch aufwendig in so genannten "Rotary Engines" verbrannt werden. Der Vorteil dieser Öl-in-Wasser (o/w) Emulsionen liegt in einem geringen Tensidbedarf unterhalb von 1 % und in der fehlenden Entzündbarkeit außerhalb der Verbrennungskammer. Trotz der technisch schwierigen Umsetzbarkeit wurden mit diesem Kraftstoff in den USA Busse betrieben.

Bei allen Vorteilen zeigt gerade das letzte Beispiel das größte Problem von Emulsions-Treibstoffen. Emulsionen sind inhärent instabil, da die Oswaldreifung und die Koagulation der dispergierten Tröpfchen zur Separation der Emulsion in eine wasser- und eine ölreiche Phase führt. Sogar das relativ weit entwickelte PuriNOx entmischt sich bei Raumtemperatur spätestens nach drei bis vier Wochen und ist daher nicht langzeitstabil. Diese Langzeitstabilität auch bei tiefen und hohen Temperaturen ist Voraussetzung für den Einsatz wasserhaltiger Treibstoffe. Oft werden zur kinetischen Stabilisierung spezielle Emulgator-Mischungen eingesetzt, welche häufig sehr kostenträchtig sind oder in großen Mengen verbraucht werden. Ein weiterer Nachteil von Emulsionen ist der hohe Energieaufwand zur Herstellung der Emulsionen durch Scherung. Als Mikrostruktur weisen die meisten Emulsions-Kraftstoffe nur polydisperse Wasser in Öl Tröpfchen auf. Solche Strukturen nehmen nur kleine Wassermengen auf. So beinhaltet der überwiegende Anteil der bisherigen

Entwicklungen nur kleine Wasseranteile. Diese betragen oft nicht mehr als 5 % bis 20 %, seltener bis zu 40 %. Hinzu kommt, dass es sich bei den meisten bekannten Emulsions-Treibstoffen eher um Alkohol-Kraftstoff-Emulsionen mit kleinen bis sehr kleinen Wasserzusätzen handelt. Zudem ist der Wasseranteil dieser Treibstoffe nicht beliebig variierbar, so dass die Verbrennungseigenschaften nicht im Hinblick auf den Wassergehalt optimiert werden können.

1.2 Thermodynamisch stabile Mikroemulsionen

Um die Lagerstabilität von wasserhaltigen Kraftstoffen gewährleisten, und um alle Vorteile wasserhaltiger Kraftstoffe nutzen zu können bedarf es stabiler Mischungen. Mikroemulsionen sind solche thermodynamisch stabilen, makroskopisch homogenen Flüssigkeiten. Sie bestehen aus mindestens den drei Komponenten Wasser, Öl und Tensid. Tenside sind amphiphile, grenzflächenaktive Moleküle, welche die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl von etwa 50 mNm^{-1} auf bis zu $1 \cdot 10^{-4} \text{ mNm}^{-1}$ erniedrigen [37,38]. Dadurch können sich Mikroemulsionen spontan ohne Energieaufwand ausbilden. Die grundlegenden Eigenschaften von Mikroemulsionen wurden schon in frühen Arbeiten in den 50'er Jahren des 20. Jahrhunderts von Schulmann [39], Prince [40] und Winsor [41] beschrieben. Seit 1970 wurde mit Blick auf die Ölkrise die Erforschung von Mikroemulsionen durch die tertiäre Erdölförderung stark vorangetrieben. So konnte die Mikrostruktur in den letzten beiden Jahrzehnten aufgeklärt werden [42-47]. Betrachtet man diese makroskopisch homogenen Mischungen auf mikroskopischer Ebene, so bilden die Tensidmoleküle einen amphiphilen Film aus, der als interne Grenzfläche nanometergroße Wasser- und Öldomänen voneinander trennt. Dadurch weisen Mikroemulsionen vielfältige Strukturen auf. So bilden sich im Wasser Mizellen aus, die mit Öl geschwollen sind, während man im Öl mit Wasser geschwollene Mizellen findet. Daneben sind bikontinuierliche Mikroemulsionen von großer Bedeutung [48]. Diese weisen eine schwammartige Mikrostruktur auf, in der Öl und Wasser in ineinander verwundenen Domänen nebeneinander vorliegen. Da in bikontinuierlichen Mikroemulsionen Wasser und Öl besonders effizient solubilisiert werden, bezeichnet man diese Mischungen auch als optimale Mikroemulsionen. Die Größe der Strukturen in Mikroemulsionen beträgt dabei zwischen 1 und 100 nm.

Die Anwendungsgebiete für Mikroemulsionen sind sehr vielseitig. Sie reichen von Wasch- und Reinigungsprozessen, Lebensmitteltechnologie über Kosmetik bis hin zu medizinischen Zwecken [49,50]. Aufgrund der Größe ihrer Mikrostrukturen sind sie auch in der Nanotechnologie einsetzbar. In Mikroemulsionen können Synthesen [51,52] und Polymerisationen [53] durchgeführt werden, welche zu kleinen und definierten Strukturen der Produkte führen. Auch herkömmliche Lösemittel lassen sich durch umweltfreundliche Mikroemulsionen ersetzen. In all diesen technischen Anwendungen enthalten

Mikroemulsionen eine Vielzahl von zusätzlichen Komponenten wie Cotenside, Coöle und Additive wie Elektrolyte, Glycerin etc. So lassen sich durch geeignete Kombinationen von nichtionischen mit ionischen Tensiden temperaturinvariante, von -30°C bis über 95°C einphasige Mikroemulsionen entwickeln [54-56]. Zudem kann der Tensidbedarf, wie kürzlich gezeigt wurde, durch den Einsatz von amphiphilen Diblock-Copolymere deutlich minimiert werden [57,58].

1.3 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit war die Verbesserung der Verbrennungseffizienz von Motoren bei gleichzeitiger Verringerung des Schadstoff-Ausstoßes durch den Einsatz wasserhaltiger Mikroemulsions-Kraftstoffe. Dazu sollten diese thermodynamisch stabilen Mischungen formuliert und deren Verbrennungseigenschaften an Motorenprüfständen untersucht werden. Wird ein Kraftstoff als Öl-Komponente in einer Mikroemulsion verwendet, liegen Wasser und Kraftstoff kurz vor der Verbrennung auf einer Nanometerskala sehr dicht, fast molekular nebeneinander vor. Diese nanoscalare Strukturierung und die extrem niedrigen Grenzflächenspannungen unterscheiden Mikroemulsionen von Emulsionen. Inwieweit sich diese Eigenschaften neben der thermodynamischen Stabilität positiv auf die Verbrennungseigenschaften auswirken, soll in dieser Arbeit untersucht werden. Von besonderem Interesse ist dabei die Möglichkeit, den Wasseranteil von Mikroemulsionen beliebig einzustellen. Aufgabe ist es daher auch die Verbrennungseigenschaften in Bezug auf diesen Parameter zu optimieren.

Da die Schadstoffproblematik bei Diesel-Kraftstoffen besonders gravierend ist, sollte mit diesem Kraftstoff begonnen werden. Die Entwicklung von bikontinuierlichen Mikroemulsions-Kraftstoffen setzt die genaue Kenntnis des Phasenverhaltens von technischen Multikomponentensystemen voraus. Dazu sollte zunächst das Phasenverhalten von Diesel als Ölkomponente in einem Basis-Mikroemulsionssystem charakterisiert werden. Von diesen Basissystemen ausgehend, sollten alle notwendigen technischen Komponenten sukzessive nacheinander eingeführt werden. Dabei sollten alle verwendeten Stoffe vollständig verbrennbar sein, ohne dabei zusätzliche Schadstoffe zu verursachen. Im nächsten Schritt sollten zur Erhöhung der Temperaturstabilität der einphasigen Diesel-Mikroemulsion Kombinationen aus nichtionischen und ionischen Tensiden eingesetzt werden. Auch hier sollten zunächst Modelltenside verwendet werden, welche anschließend durch umweltfreundlich verbrennende, möglichst auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Tenside ausgetauscht werden sollten. Auf Grundlage dieser lagerstabilen Diesel-Mikroemulsionen sollte der Wasseranteil dieser Mikroemulsionen über einen weiten Bereich variiert werden.

Parallel zu der Formulierung dieser Diesel-Mikroemulsionen sollten die Verbrennungseigenschaften dieser wasserhaltigen Mischungen durch umfangreiche Prüfstandmessungen an verschiedenen Motoren in Abhängigkeit des Wasseranteils systematisch untersucht werden. Dabei sollten die Abgastemperatur, der Energieverbrauch und die Schadstoffemission, insbesondere die von NO_x und Ruß gemessen und mit den bei Verbrennung von reinem Diesel gemessenen Werten verglichen werden. Um die durch die wasserhaltigen Treibstoffe auftretenden Änderungen der Verbrennungseigenschaften über einen weiten Motoren-Leistungsbereich ermitteln zu können, sollten die Motoren bei unterschiedlichen Drehzahlen und Lasten betrieben werden. Abschließend sollte eine Diesel-Mikroemulsion mit einem geeigneten Wasseranteil einem Dauertest in einem Fahrzeug unterzogen werden. Dieser sollte zeigen, ob die an den Motorenprüfständen erzielten Ergebnisse in der praktischen Anwendung reproduzierbar sind und inwieweit dieser neue Kraftstoff praxistauglich ist. Gleichzeitig sollte das Diesel-Mikroemulsions-Konzept auf einen weiteren Kraftstoff übertragen werden. Dazu sollten mit dem auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden und somit CO_2 -neutralen BTL-Kraftstoff Bio-Par Mikroemulsionen entwickelt und in einem praxisnahen Verbrennungsexperiment untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit ist chronologisch aufgebaut. So werden nacheinander die einzelnen Entwicklungsschritte der Mikroemulsionen mit den jeweiligen Verbrennungsversuchen beschrieben, diskutiert und zusammengefasst. Der Entwicklung der Diesel-Mikroemulsionen folgen zunächst der Praxistest und anschließend die Erweiterung auf den Kraftstoff Bio-Par. In der Diskussion werden die Verbrennungsparameter von Mikroemulsion mit denen von Emulsionen verglichen. Außerdem werden die veränderten Verbrennungsmechanismen diskutiert sowie praktische Umsetzungsmöglichkeiten für die Anwendung von Mikroemulsions-Kraftstoffen vorgeschlagen.

2 DER WEG ZU MIKROEMULSIONS-TREIBSTOFFEN - DIE STORY

In diesem Kapitel wird die sukzessive Entwicklung von Mikroemulsions-Treibstoffen und deren Erprobung an verschiedenen Motorenprüfständen dargestellt, wobei als Kraftstoff Diesel ausgewählt wurde. Aufbauend auf Temperatur-unempfindlichen Modell-Mikroemulsionen mit variierbaren Wasseranteilen wurden Diesel-Mikroemulsionen mit geeigneten umweltfreundlichen Tensiden entwickelt.

2.1 Die ersten Schritte

Zu Beginn dieser Untersuchung stand die Darstellung von Diesel-Mikroemulsionen mit hinreichender Temperaturstabilität im Vordergrund, welche aus technischen und brennbaren Komponenten zusammengesetzt sein sollten. Mit einem ersten Verbrennungsversuch an einem Motoren-Prüfstand sollten die Eigenschaften solcher Diesel-Mikroemulsionen untersucht werden. Definitionen und Grundlagen zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen und zur Verbrennungstechnik werden ausführlich im Anhang unter Kapitel 6.1 erörtert.

2.1.1 Systematische Entwicklung von Wasser-Diesel-Mikroemulsionen

Zur Darstellung einer brennbaren Diesel-Mikroemulsion wurde das Phasenverhaltens von Mikroemulsionssystemen mit Hilfe von T - γ -Schnitten bei konstanten Öl-zu-Wasser-Verhältnissen α untersucht. Ausgehend von einem bekannten Basis-Mikroemulsionssystem mit reinen Komponenten sollten diese schrittweise gegen alle notwendigen, technischen Komponenten ausgetauscht werden.

2.1.1.1 Die erste Diesel-Mikroemulsion

Diesel ist ein technisches Öl und besteht aus ca. 3000 verschiedenen, überwiegend längerkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen mit kleineren Anteilen von ungesättigten und aromatischen Molekülen. Daneben beinhaltet Diesel auch cyclische Kohlenwasserstoffkomponenten sowie diverse Additive wie z.B. Entschäumer. Zudem lassen sich die verschiedenen Dieselsorten der einzelnen Anbieter in Winter- und Sommerdiesel unterscheiden. Dabei hat Winterdiesel zusätzliche Additive zum Erhalt der Tieftemperaturstabilität. Damit sich die Zusammensetzung des Diesels während dieser Arbeit nicht ändert, wurde, sofern nicht anders beschrieben der Aral-Winterdiesel von nur einer ausgewählten Tankstelle verwendet.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass $C_{12}E_5$ ein geeignetes Reinsttensid zur Charakterisierung von technischen Ölen in Mikroemulsionen ist [59]. So wurde, ausgehend von dem Basis-Mikroemulsions-System H_2O - n-Dekan - $C_{12}E_5$, im ersten Schritt Diesel als Ölkomponente eingesetzt. In Abb. 1 ist das Phasenverhalten des Systems H_2O - Diesel - $C_{12}E_5$

in Abhängigkeit von Temperatur und Tensidmassenbruch (T - γ -Schnitt) bei einem konstanten Öl zu Wasser plus Öl Massenverhältnis von $\alpha = 0.455$ dargestellt. Dieses α entspricht einem Volumenverhältnis von $\phi = 0.500$, welches zur Charakterisierung von Mikroemulsionen besonders günstig ist, da somit gleiche Volumina von Wasser und Öl in der Probe vorhanden sind. Zur Untersuchung von Mikroemulsionen mit deren Verbrennungseigenschaften ist es allerdings sinnvoller, Massenverhältnisse als Bezugsgröße zu verwenden. Zudem unterliegt die Dichte von Diesel, welche mit $\rho = 0.8328 \text{ gcm}^{-3}$ bei 25°C bestimmt wurde, chargenabhängig größeren Schwankungen, so dass auch aus diesem Grund die Masse als verlässliches Maß verwendet werden muss.

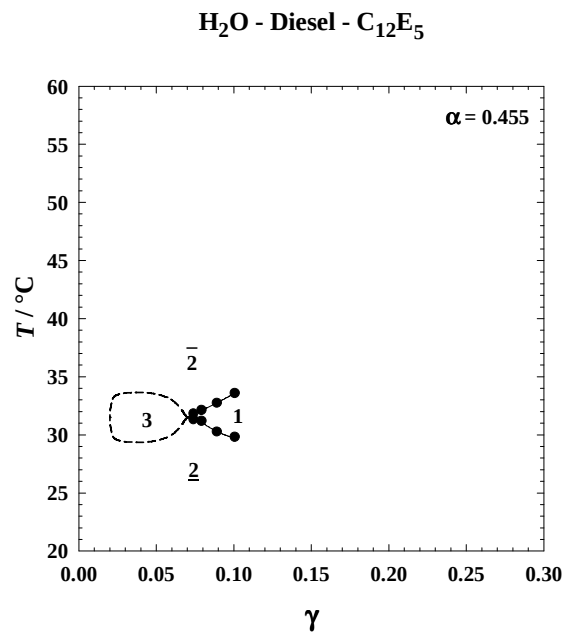


Abb. 1: Phasenverhalten des Systems H₂O - Diesel - C₁₂E₅ bei $\alpha = 0.455$ mit einem schematisch eingezeichneten Dreiphasengebiet.

Wie in den Grundlagen ausführlich beschrieben wird (vergl. Kap. 6.1.1), ist auch in diesem Phasendiagramm zu erkennen, dass sich das mit 1 gekennzeichnete Einphasengebiet, in dem die einphasige, bikontinuierliche Mikroemulsion vorliegt [43], zwischen den beiden Zweiphasengebieten $\underline{2}$ bei tieferen und $\bar{2}$ bei höheren Temperaturen befindet. Die beiden Phasengrenzen $\underline{2} \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow \bar{2}$ schneiden sich im X-Punkt. Wegen der Form werden diese Phasengrenzen auch als "Fischschwanz" und der X-Punkt als "Fischschwanzpunkt" bezeichnet. Am für das System charakteristischen X-Punkt schließt sich bei kleineren Tensidmassenbrüchen γ das Dreiphasengebiet 3 an, welches in der Abbildung durch gestrichelte Phasengrenzen schematisch eingezeichnet ist. Für dieses sowie für alle folgenden Systeme wurde das Dreiphasengebiet nicht zeitaufwändig ausgemessen, dessen Existenz aber nachgewiesen. Wie es für ein technisches Öl wie Diesel mit "hydrophileren" Komponenten zu erwarten ist, liegt das Einphasengebiet bei relativ niedrigen Temperaturen. Der X-Punkt ist

bei $\tilde{\gamma} = 0.070$ und $\tilde{T} = 31.5^\circ\text{C}$ zu finden. Die Aufweitung des Einphasengebietes beträgt bei $\gamma \approx 0.10$ knapp 4 K. Es handelt sich also um ein relativ effizientes System.

Vergleich mit n-Alkan-Mikroemulsionen

Um das Verhalten von Diesel-Mikroemulsionen einschätzen zu können, sind in Abb. 2 neben dem Phasenverhalten des Systems H_2O - Diesel - C_{12}E_5 die X-Punkte der entsprechenden Mikroemulsionssysteme mit reinen n-Alkanen mit den Kettenlängen von $k = 6$ bis 18 bei $\phi = 0.500$ aufgetragen [60].

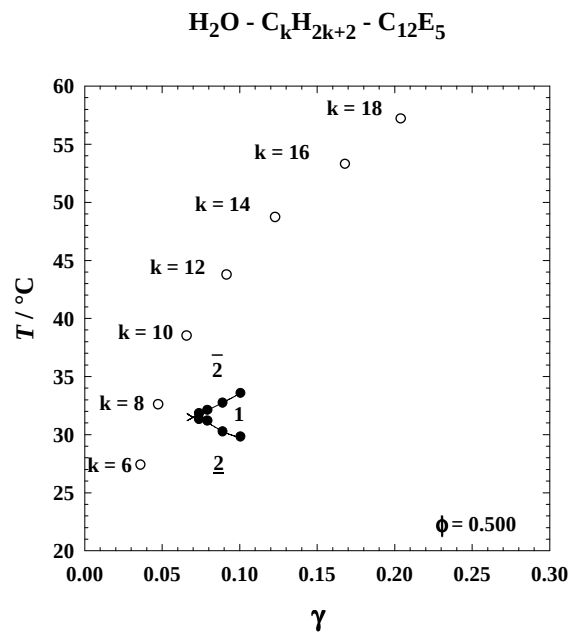


Abb. 2: Phasenverhalten des Systems H_2O - Diesel - C_{12}E_5 und die X-Punkte der entsprechenden Systeme mit reinen n-Alkanen von Hexan bis Oktadekan bei $\phi = 0.500$ [60]. Für Diesel entspricht dieses ϕ einem $\alpha = 0.455$.

Mit steigender Kettenlänge, also mit zunehmender Hydrophobie des Öls verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen. In der gleichen Richtung nimmt die Effizienz der Systeme ab. So sind bei 27.4°C nur 3.6 % C_{12}E_5 notwendig, um gleiche Volumina Wasser und n-Hexan vollständig ineinander zu solubilisieren. Hingegen wird für n-Oktadekan mit 20.4 % die sechsfache Menge an C_{12}E_5 bei 57.2°C , also bei um 30 K erhöhten Temperaturen verbraucht. Durch Vergleich des Diesel- mit den Alkan-Systemen ist zu erkennen, dass die Effizienz des Diesel-Mikroemulsions-Systems ($\tilde{\gamma} = 0.070$) ähnlich der des n-Dekan-Systems ($\tilde{\gamma} = 0.0658$) ist. Die Temperaturlage des Phasenverhaltens ist dagegen eher mit der des n-Oktan-Systems vergleichbar. So liegt die Temperatur des X-Punktes der Diesel-Mikroemulsion mit $\tilde{T} = 31.5^\circ\text{C}$ ungefähr 1 K unter der PIT von $\tilde{T} = 32.6^\circ\text{C}$ der Oktan-Mikroemulsion. Während also für das Dieselsystem fast die gleiche Effizienz wie für das Dekansystem ermittelt wird, erweist sich Diesel als etwas weniger hydrophob als Oktan. Diese Beobachtung lässt sich durch "hydrophilere" Additive und Kohlenwasserstoffe im

Diesel erklären, welche die Hydrophobie der länger-kettigen Alkane abschwächt. Die im Vergleich zu den reinen n-Alkan-Systemen niedrige Effizienz deutet darauf, dass diese Stoffe deutlich schwerer solubilisiert werden können.

2.1.1.2 Variation des Wasseranteils

Nach der Charakterisierung des Phasenverhaltens von Diesel in einem Basis-Mikroemulsionssystem soll gezeigt werden, dass der Wasseranteil beliebig einstellbar ist. Dazu wurde das Wasser zu Öl Volumenverhältnis ϕ systematisch von $\phi = 0.1$ bis 0.9 verändert [61]. So sind in Abb. 3 die Einphasengebiete des Systems H_2O - Diesel - C_{12}E_5 in Abhängigkeit von ϕ dargestellt. Dabei wurde zugleich eine neue Diesel-Charge verwendet, welche das Phasenverhalten des Systems bei $\phi = 0.500$ geringfügig verschiebt, wie es beim Einsatz von technischen Ölen zu erwarten ist. So ändert sich das Phasenverhalten im Vergleich zur vorhergehenden Charge um $\Delta\tilde{T} \approx + 2 \text{ K}$ und um $\Delta\tilde{\gamma} \approx + 0.007$ (vergl. Kap. 2.1.2.1). Wie in der Abbildung zu erkennen ist, verschieben sich die Einphasengebiete mit abnehmendem ϕ , also mit zunehmendem Wasseranteil leicht zu niedrigeren Temperaturen. Bei gleichen Volumina von Wasser und Öl, also bei $\phi = 0.5$ wird am meisten Tensid zur Ausbildung einphasiger Mikroemulsionen benötigt. Sowohl mit steigendem als auch mit sinkendem ϕ nimmt die Effizienz der Systeme stark zu.

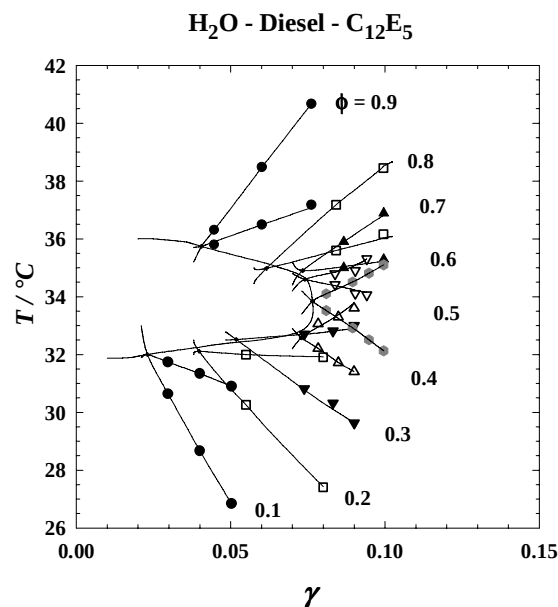


Abb. 3: Einphasengebiete der Systeme H_2O - Diesel - C_{12}E_5 von der wasserreichen Seite mit $\phi = 0.1$ bis zur Öltreichen mit $\phi = 0.9$ [61].

Betrachtet man die Variation des Phasenverhaltens mit dem Diesel-Wasser-Verhältnis genauer, beobachtet man das für nichtionische Mikroemulsionen typische Verhalten [62]. Wird der H_2O -Gehalt von $\phi = 0.5$ auf 0.40 gesteigert sinkt $\tilde{T}$ um ca. 1 K ab, wobei $\tilde{\gamma}$ nur geringfügig von 0.0765 auf 0.073 abnimmt. Bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils sinkt $\tilde{T}$

nur noch schwach bis auf $\tilde{T} = 32.0^{\circ}\text{C}$ bei $\phi = 0.1$ ab, während der minimale Tensidverbrauch erheblich abnimmt. So werden bei einem Öl zu Wasserverhältnis von $\phi = 0.3$ zwei Drittel sowie bei $\phi = 0.2$ nur die Hälfte des Tensids benötigt wie mit $\phi = 0.5$. Bei $\phi = 0.1$ sinkt der Tensidbedarf mit $\tilde{\gamma} = 0.023$ sogar auf 30 %. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass sich der bei $\phi = 0.5$ waagerechte Fischschwanz mit zunehmendem Wasseranteil nach oben neigt. Umgekehrt neigen sich die Fischschwänze mit zunehmenden Ölanteil nach unten. Die Phaseninversionstemperatur steigt analog zu den wasserreichen Mikroemulsionssystemen von $\phi = 0.5$ bis 0.6 zunächst um ca. 1 K und mit größer werdenden Ölanteilen nur noch mäßiger bis auf $\tilde{T} = 35.7^{\circ}\text{C}$ bei $\phi = 0.9$ an. Auch mit zunehmenden Ölanteilen nimmt die Effizienz zu, wobei $\tilde{\gamma}$ bis $\phi = 0.7$ nur sehr schwach abnimmt. Erst mit hohen Ölanteilen sinkt $\tilde{\gamma}$ deutlich: bei $\phi = 0.8$ um 20 % sowie bei $\phi = 0.9$ um 50 % auf $\tilde{\gamma} = 0.040$.

Es wurde beobachtet, dass bei den wasserreichen Systemen weniger Tensid am X-Punkt benötigt wird, als bei den korrespondierenden öltreichen Systemen. So wird bei $\phi = 0.1$ mit $\tilde{\gamma} = 0.023$ nur fast die Hälfte des Tensids verbraucht wie bei $\phi = 0.9$ mit $\tilde{\gamma} = 0.040$. Dieser Sachverhalt lässt sich durch die monomere Löslichkeit des Tensids erklären, welche in Öl wesentlich größer als in Wasser ist [63]. Dadurch wird in öltreichen Mikroemulsionen mehr Tensid von dem Öl aus der Grenzfläche extrahiert, so dass der Tensidverbrauch zunimmt. Da die monomere Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt [45], verstärkt sich der Effekt mit steigendem ϕ . Des Weiteren ist in Abb. 3 zu erkennen, dass die X-Punkte annähernd auf einer Parabel liegen, welche zur Verdeutlichung in die Graphik eingezeichnet ist. Ebenso bildet die Projektion der Trajektorie im Phasenprisma auf die ABC-Grundfläche eine Parabel [62]. Analog zu Wasser - n-Alkan - Mikroemulsionen sind somit Diesel-Mikroemulsionen mit jedem beliebigen Wasseranteil realisierbar.

2.1.1.3 Einsatz technischer nichtionischer Tenside

Homologenreine Tenside sind in der Herstellung aufwendig und sehr teuer. Nicht selten werden im Handel Preise von 25 bis 250 € pro Gramm verlangt, so dass sich Mikroemulsionen mit reinen Tensiden nicht zur technischen Anwendung eignen. Technische Tenside dagegen sind sehr preiswert und kosten oft nicht mehr als 1.50 € bis 2.00 € pro kg, teilweise sogar weniger. Im Gegensatz zu den hoch aufgereinigten Tensiden bestehen technische Emulgatoren aus Tensidmischungen. So weisen technische C_iE_j eine breite Verteilung in der hydrophilen Ethoxilat-Kopfgruppenlänge um j und eine schmale in der hydrophoben Kohlenstoffkettenlänge um i auf.

Nachdem Diesel-Mikroemulsionen mit reinem $C_{12}E_5$ für variable Wasser/Öl-Verhältnisse entwickelt wurden, soll das reine Tensid durch geeignete technische ersetzt werden. Dabei wurde schon zu Beginn darauf geachtet, dass nur Tenside ausgewählt wurden, welche

vollständig und rückstandslos brennbar sind und dabei keine zusätzlichen Schadstoffemissionen verursachen. Aus diesem Grund sollen die verwendeten Tenside nur die Elemente C, H, O und N beinhalten. Es ist zu erwarten, dass ethoxilierte Tenside als OH-Radikal-Lieferanten die Verbrennungseigenschaften im Hinblick auf die Schadstoffbildung verbessern. Darüber hinaus wurden bevorzugt Tenside ausgewählt, welche auf Basis nachwachsender Rohstoffe herstellbar sind.

Mittelkettige technische C_iE_j -Tenside

Zunächst wurde das reine $C_{12}E_5$ durch ein verwandtes technisches C_iE_j -Tensid wie z.B. Dehydol[®]L4 ersetzt, welches ein auf Kokosöl basierendes Tensid mit im Mittel vier Ethoxylatgruppen (technisches $C_{12}E_4$) des Herstellers Goldschmidt AG ist. Dabei erwies sich L4 als zu hydrophob, so dass das gesuchte Einphasengebiet sowie der X-Punkt des H_2O - Diesel - L4 - Systems bei tiefen Temperaturen überwiegend außerhalb des Messfensters zu finden ist. Daraufhin wurden die hydrophileren BASF-Tenside Lutensol[®]XL700, Lutensol[®]XL500 und Lutensol[®]XL300 in Diesel-Mikroemulsionen untersucht. Bei diesen Emulgatoren handelt es sich um technische $C_{10}E_j$ -Tenside mit mittleren EO-Kettenlängenverteilungen um $j = 7$ (XL700), $j = 5$ (XL500) und $j = 3$ (XL300). Somit wird in dieser Messreihe bei konstanter Kettenlänge des linearen Tensidschwanzes mit $i \approx 10$ die hydrophile EO-Kettenlänge j systematisch variiert.

Abb. 4 zeigt die Einphasengebiete der Systeme H_2O - Diesel – technische $C_{10}E_j$ bei konstantem $\alpha = 0,455$, welche mit zunehmender EO-Kettenlänge zu höheren Temperaturen verschoben werden. Im Vergleich zu dem mit eingezeichneten, schon bekannten $C_{12}E_5$ -System (hohle Kreise) ist das $C_{10}E_5$ -System (Lutensol[®]XL500) erheblich ineffizienter, wie es für Tenside mit kürzerer C-Kette zu erwarten ist [45]. Gleichzeitig verschiebt sich das Phasenverhalten zu deutlich höheren Temperaturen, so dass der X-Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,165$ und $\tilde{T} = 52,55^\circ\text{C}$ ermittelt wurde. Zu beachten ist, dass dieses nur mäßig effiziente Mikroemulsions-System ausschließlich nur technische Komponenten enthält. Durch Erhöhung der Anzahl der EO-Gruppen auf $j = 7$ verschiebt sich das Einphasengebiet des technischen $C_{10}E_7$ -Mikroemulsion-Systems (Lutensol[®]XL500) erwartungsgemäß zu deutlich höheren Temperaturen und zu höheren γ -Werten. Der X-Punkt liegt bei $\tilde{\gamma} = 0,200$ und $\tilde{T} = 70,65^\circ\text{C}$ und damit um 18 K höher als der des entsprechenden XL500-Systems. Während die X-Punkte der Systeme mit reinen C_iE_j durch Erhöhung von j um + 1 zu ca. 15 bis 20 K höheren Temperaturen verschoben werden [45,63], werden diese mit technischen Tensiden nur um ca. 10 K angehoben, wobei der Tensidbedarf um $\Delta\tilde{\gamma} = + 0,035$ bei $\Delta j = + 2$ zunimmt. XL700 ist also hydrophiler als XL500 und führt zu einem ineffizienteren Mikroemulsions-System.

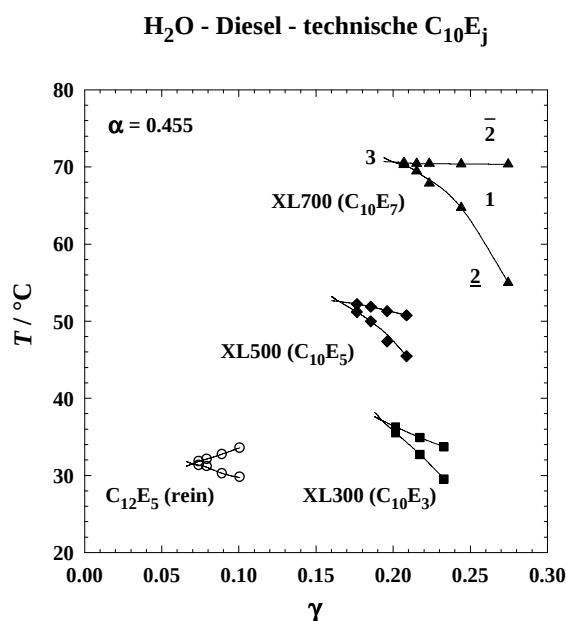


Abb. 4: Phasenverhalten der Systeme H₂O - Diesel - technisches C₁₀E_j mit $j = 3, 5$ und 7 (Lutensol®XL300, XL500 und XL700) bei $\alpha = 0.455$ im Vergleich zum System mit reinem C₁₂E₅. Mit zunehmender EO-Kettenlänge bzw. Hydrophilie der Tenside verschieben sich die Einphasengebiete zu höheren Temperaturen.

Mit einem kleineren Ethoxylierungsgrad verschiebt sich dementsprechend das Phasenverhalten des technischen C₁₀E₃-Systems (Lutensol®XL300) gegenüber dem XL500-System um ca. 15 K zu niedrigeren Temperaturen, wobei der X-Punkt bei $\tilde{T} = 37.1^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.193$ gefunden wurde. Somit wird auch dieses System widererwartend ineffizienter. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte ein höherer Anteil von nichtethoxiliertem Restalkohol im Lutensol®XL300 sein. Insgesamt ist bei allen drei XL-Tensiden der Tensidverbrauch im Hinblick auf die Anwendung als Treibstoff zu hoch.

Effiziente technische Tenside

Nach der Darstellung von Diesel-Mikroemulsionen auf der Basis technischer Komponenten wurden zur Reduzierung des Tensidverbrauchs technische Tenside mit einer längeren C-Kette ausgewählt. So wurden die C₁₂₋₁₄E_j-Tenside Lutensol®TO5 und Lutensol®TO6 eingesetzt. Beide besitzen einen relativ langen Tensidschwanz mit der Kettenlänge $i = 13$, wobei das TO5 ein technisches C₁₃E₅ und das TO6 ein technisches C₁₃E₆ darstellt. Somit wird auch in dieser Messreihe der mittlere Ethoxylierungsgrad variiert. Das Phasenverhalten der Systeme H₂O - Diesel - technische C₁₃E_j wird bei konstantem $\alpha = 0.455$ in Abb. 5 dargestellt. Zum Vergleich ist wieder das Einphasengebiet des dem TO5 verwandten reinen C₁₂E₅-Systems mit abgebildet (hohle Kreise). Wie in der Abbildung zu erkennen ist, verschieben sich die Phasengrenzen des Diesel-Mikroemulsionssystems durch Ersetzen von reinem C₁₂E₅ durch Lutensol®TO5 (Quadrate) zu deutlich höheren Temperaturen und geringfügig größeren γ -Werten. So liegt der X-Punkt dieses technischen Systems bei $\tilde{\gamma} = 0.076$ und $\tilde{T} = 49.6^\circ\text{C}$, also ca. 18 K höher als der des reinen Systems. Ein Grund für diese hohe Temperaturlage des

X-Punktes könnte ein hoher Anteil von höherethoxilierten Tensiden in der technischen Tensidmischung sein. Anzumerken ist, dass die einphasige Mikroemulsionsphase bei kleineren γ -Werten im Durchlicht rötlich erscheint. Dieser Effekt beruht auf die große Mikrostruktur dieser Mikroemulsion, die zu einer starken Streuung insbesondere der kurzwelligen Lichtanteile führt.

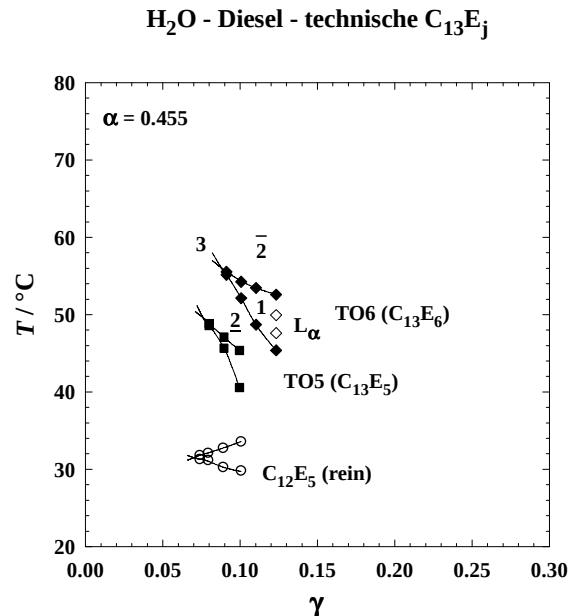


Abb. 5: T - γ -Schnitt des Systems H₂O - Diesel - technisches C₁₃E_j mit $j = 5$ und 6 (Lutensol[®]TO5 und TO6) bei $\alpha = 0.455$. Die für den Einsatz technischer Tenside typischen Einphasengebiete liegen im Vergleich zum System mit reinem C₁₂E₅ sowie mit größerer EO-Kettenlänge bei höheren Temperaturen.

Mit zunehmender EO-Kettenlänge verschiebt sich das Einphasengebiet bei gleichzeitiger Abnahme der Effizienz zu höheren Temperaturen. Dabei wurde der X-Punkt des Lutensol[®]TO6-Systems (Rhomben) bei $\tilde{T} = 56.0^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.088$ ermittelt. Bei Erhöhung von j um 1 steigt die PIT somit um ca. 16 K an. Zudem wurde bei $\gamma = 0.123$ im Einphasengebiet die Koexistenz einer anisotropen lamellaren Phase L_α mit der Mikroemulsion (hohle Rhomben) beobachtet, welche aufgrund der höheren Viskosität der L_α -Phase und möglichen Phasenseparationen bei der Verbrennung von Mikroemulsionen zu vermeiden ist. Zusätzlich wurde auch das Tensid Lutensol[®]TO3 (C₁₃E₃) eingesetzt, um Wasser und Diesel ineinander zu solubilisieren. Dabei zeigte sich, dass dieses Tensid zu hydrophob ist, so dass das Phasenverhalten bei niedrigen Temperaturen außerhalb des Messbereiches zu finden ist.

Auffällig ist die mit abnehmendem γ zu höheren Temperaturen verzerrte Form der Fischechwänze, welche aber für den Einsatz technischer Tenside typisch ist. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen monomeren Löslichkeiten der Tenside im Öl, welche wesentlich größer als die in Wasser sind ($\gamma_{c, \text{mon(B)}} \gg \gamma_{c, \text{mon(A)}}$). Daraus resultiert eine bevorzugte Extraktion

der hydrophoberen Tensidkomponenten aus der internen Grenzfläche in die Ölphase, so dass die im Film verbleibende Tensidmischung hydrophiler wird, wodurch $\tilde{T}$, d.h. die Phaseninversionstemperatur (PIT) ansteigt. Dieser Effekt wird durch die mit steigender Temperatur zunehmende monomere Löslichkeit verstärkt. Diese Verzerrung spielt bei den mitteleffizienten Lutensol[®]XL-Tensiden nur eine geringfügige Rolle, wobei sie bei dem XL300-System schon erkennbar ist (vergl. Abb. 4), und gewinnt mit zunehmender Effizienz technischer Systeme an Bedeutung. Verglichen mit den XL-Systemen wird zur vollständigen Solubilisierung von Diesel und Wasser weniger als die Hälfte der entsprechenden TO-Systeme benötigt. So werden z.B. 16.5 % XL500, aber nur 7.6 % TO5 am X-Punkt verbraucht. Somit sind die Tenside der Lutensol[®]TO-Reihe erheblich effizienter als die der Lutensol[®]XL-Reihe und für den Einsatz in brennbaren Mikroemulsionen geeignet. Von diesen TO-Tensiden erwies sich das Lutensol[®]TO5 (C₁₃E₅) als das effizienteste Tensid, welches in diesem System unterhalb von $\gamma \leq 0.10$ keine L _{α} -Phase erzeugt. Zudem ist der Ethoxilierungsgrad von $j = 5$ bezüglich des Energieaufwandes zur Herstellung des Tensids relativ günstig. Somit ist dieses Tensid das bisher geeignetste nichtionische Tensid, so dass es im Folgenden bevorzugt eingesetzt wurde.

Technische Mikroemulsionen mit kleinerem Wasseranteil

Nach der Auswahl von Lutensol[®]TO5 als geeignetes nichtionisches Tensid für brennbare Diesel-Mikroemulsionen wurde das System H₂O - Diesel - Lutensol[®]TO5 bei einem kleineren Wasseranteil von $\alpha = 0.800$ untersucht. Wie Abb. 6 zeigt, verschiebt sich das Phasenverhalten, von $\alpha = 0.455$ ausgehend, deutlich zu höheren Temperaturen und γ -Werten, wobei eine ausgedehnte anisotrope L _{α} -Phase das Einphasengebiet dominiert. Dabei wurde nur ein sehr schmales Einphasengebiet zwischen den Phasengrenzen $\underline{2} \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow L_{\alpha}$ gefunden. Bei kleineren Tensidmassenbrüchen um $\gamma \approx 0.1$ stoßen diese sogar fast zusammen. Bemerkenswert ist, dass dieses System mit einem X-Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.095$ und $\tilde{T} = 62.6^{\circ}\text{C}$ ineffizienter als das System bei $\alpha = 0.455$ mit $\tilde{\gamma} = 0.076$ ist. Da mit zunehmenden α eher eine Effizienzsteigerung zu erwarten ist, deutet dieser Anstieg in $\tilde{\gamma}$ auf eine relativ hohe monomere Löslichkeit des Tensids TO5 im Diesel hin. So werden bezogen auf die Masse des hinzukommenden Diesels ca. 5.5 % TO5 zusätzlich benötigt. Daraus lässt sich eine monomere Löslichkeit von mindestens $\gamma_{\text{mon,B}} \geq 0.025$ bei $\alpha = 0.455$ erschließen. Bei genauerer Betrachtung des Phasenverhaltens ist zu erkennen, dass das Einphasengebiet unter Vernachlässigung der L _{α} -Phase bei $\alpha = 0.800$ stärker aufgeweitet ist. Wenn es also gelingt, die lamellare Phase zu vermeiden, ist Lutensol[®]TO5 trotz der hohen Monomerlöslichkeit aufgrund der guten Effizienz auch für Mikroemulsionen mit kleinen Wasseranteilen ein geeignetes Tensid.

H₂O - Diesel - TO5 (technisches C₁₃E₅)

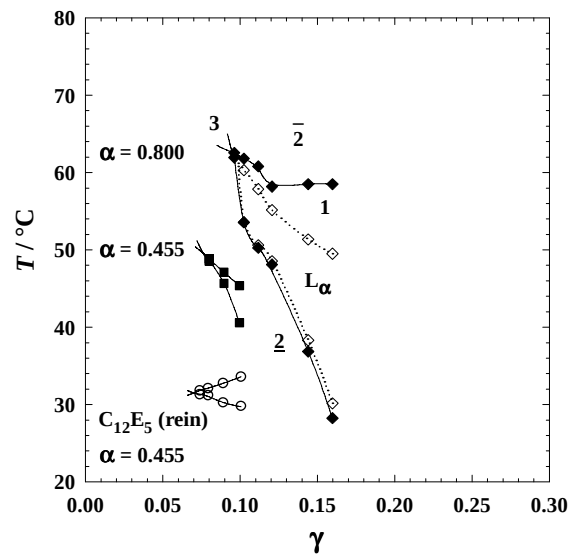


Abb. 6: Mit zunehmendem Ölanteil α des Mikroemulsionssystems H₂O - Diesel - technisches C₁₃E₅ (Lutensol®TO5) bei $\alpha = 0.455$ tritt ein ausgeprägtes Phasengebiet der anisotropen lamellaren Phase auf.

2.1.1.4 Diesel-Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden

Eine wesentliche Anforderung an Kraftstoffe ist eine hohe Temperaturstabilität. So müssen Mikroemulsionen über einen erheblich weiteren Temperaturbereich einphasig sein, als es mit technischen nichtionischen Tensiden ohne Cotensid realisierbar ist. Eine elegante Möglichkeit zur Darstellung von temperaturinvarianten Mikroemulsionen bietet sich durch Kombinationen von nichtionischen mit ionischen Tensiden (vergl. Kap. 6.1.1.9). Vor der Entwicklung solcher Mischungen wurden zunächst Diesel-Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden untersucht. Die meisten ionischen Tenside bilden aufgrund ihrer Hydrophilie in Wasser - Öl - Tensid - Systemen den Zustand 2 aus. Das heißt, dass die Einphasengebiete dieser Systeme unterhalb von 0°C und damit außerhalb des Messfensters liegen. Eine Ausnahme ist AOT, das durch seine beiden Kohlenwasserstoffketten genügend hydrophob ist, um einphasige, bikontinuierliche Mikroemulsionen auszubilden [64].

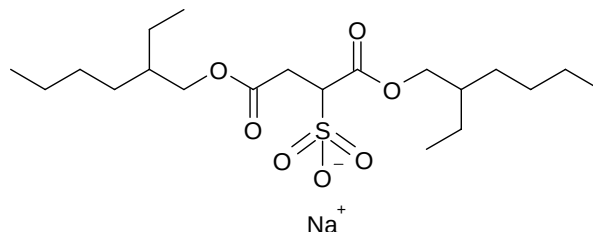


Abb. 7: AOT (Sodium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat)

Allerdings beinhaltet das doppelschwänzige AOT (Sodium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat) ein Schwefelatom (Abb. 8) und erfüllt somit nicht die ökologischen Kriterien zum Einsatz in Kraftstoff-Mikroemulsionen. Zudem ist auch das Natrium als Gegenion im Hinblick auf die

Verbrennung ungünstig. Aber aufgrund der Erfahrungen mit AOT-Mikroemulsionen stellen diese Modellsysteme eine gute Ausgangsbasis für Dieselmikroemulsionen dar, so dass zunächst AOT als ionisches Tensid verwendet wurde. Im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium wurde dieses jedoch gegen ökologisch einwandfreie ionische Tenside ausgetauscht.

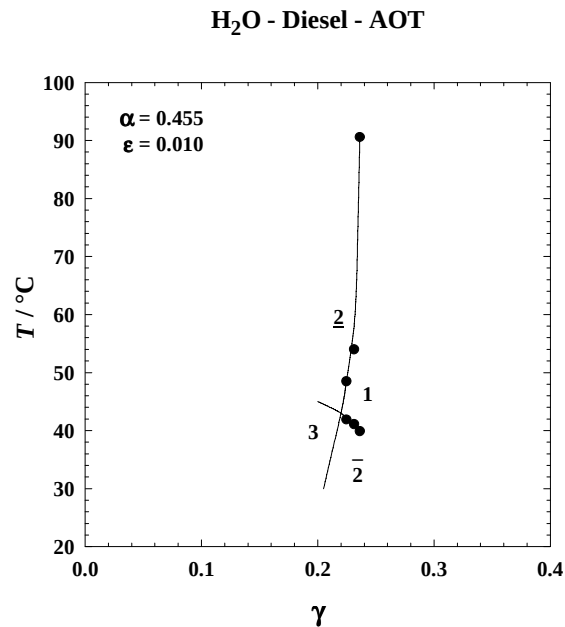


Abb. 8: Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - Diesel - AOT bei $\alpha = 0.455$ und $\varepsilon = 0.010$ zeigt die für ionische Tenside typische umgekehrte Phasenabfolge mit der Temperatur.

Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden sind, wie in den Grundlagen ausführlich beschrieben, empfindlich von der Konzentration eines Elektrolyten abhängig. In dieser Arbeit wurde als Salz NaCl verwendet, um das Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - Diesel - AOT bei einem $\alpha = 0.455$ und einem Salz zu Wasser plus Salz Massenverhältnis von $\varepsilon = 0.010$ zu charakterisieren. Anhand von Abb. 8 ist zu erkennen, dass sich die Phasenabfolge von ionischen AOT-Mikroemulsionen in Abhängigkeit von der Temperatur mit $\bar{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$ umgekehrt zur Phasenabfolge nichtionischer Systeme verhält. Zudem verläuft die obere Phasengrenze $1 \rightarrow \underline{2}$ sehr steil, so dass sich das Einphasengebiet über einen relativ weiten Temperaturbereich erstreckt. Das Dreiphasengebiet schließt sich, wie im Phasendiagramm angedeutet und für AOT-Systeme typisch, deformiert bei niedrigeren Temperaturen an. Mit einem X-Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.220$ und $\tilde{T} = 43.0^\circ\text{C}$ handelt es sich bei diesem Salzgehalt um ein recht ineffizientes System. Da AOT mit zunehmender Temperatur eine chemische Instabilität aufweist, indem ein Tensidbein abgespaltet wird, wurde für jede Tensidkonzentration γ eine neue Probe eingewogen, um den Messfehler möglichst klein zu halten.

2.1.1.5 Technische ionische Tenside

Nach der Charakterisierung von reinem AOT wurde dieses durch das technische Lutensit® ABO ersetzt. Während reines AOT ein Feststoff ist, ist ABO flüssig. Nach Angabe des Herstellers BASF enthält dieses Produkt ca. 60 % AOT. Der Rest von ca. 40 % besteht überwiegend aus Wasser. Da die genaue Angabe der Zusammensetzung zu Beginn der Untersuchungen noch nicht bekannt waren, wurden das Lutensit® ABO so in das System H₂O/NaCl - Diesel - technisches AOT bei einem $\alpha = 0.455$ und $\varepsilon = 0.010$ eingesetzt, als bestünde es vollständig aus Tensid. Das Phasenverhalten dieses Systems ist in Abb. 9 dargestellt. Dabei fällt auf, dass für das technische System kein X-Punkt ermittelbar ist, da sich im vorderen Fischschwanzbereich unerwartet eine anisotrope, nicht eindeutig als lamellare Phase identifizierbare Mesophase ausbildet. So wird für γ -Werte unterhalb von $\gamma = 0.308$ kein Einphasengebiet gefunden, wie es in der Graphik durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet ist. Somit werden erheblich größere Mengen Lutensit® ABO als reines AOT zur Erzeugung einphasiger Mikroemulsionen benötigt. Durch Berücksichtigung des Wasseranteils verschiebt sich das Phasenverhalten (graue Rhomben) dagegen zu effizienteren γ -Werten als das des reinen AOT-Systems, wobei das Einphasengebiet bis zu einem $\gamma \geq 0.184$ reicht. Gleichzeitig verändert der zusätzliche Wasseranteil des Lutensit® ABO das Öl-Wasser-Verhältnis auf $\alpha \approx 0.39$ und den Salzgehalt auf $\varepsilon \approx 0.0075$. Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, dass die Aufweitung des Einphasengebietes im technischen System kleiner ist. Sowohl aus diesem Grund als auch aufgrund der ungeklärten Mesophase wurde für die weitere Entwicklung zunächst reines AOT verwendet.

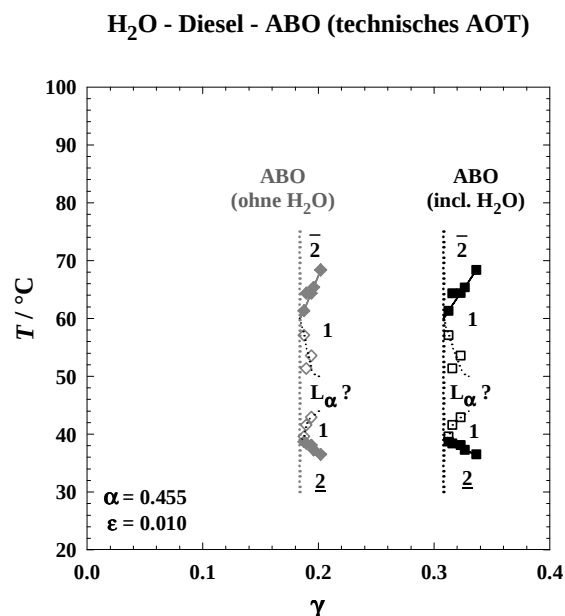


Abb. 9: Das Einphasengebiet des Systems H₂O/NaCl - Diesel - technisches AOT (Lutensit® ABO) bei $\alpha = 0.455$ und $\varepsilon = 0.010$ liegt nach Berücksichtigung des 40%igen Wasseranteiles des technischen Tensids bei effizienteren γ -Werten als mit reinem AOT. Dabei treten in der Nähe des vermuteten X-Punktes Mesophasen auf.

2.1.1.6 Temperatur - Invarianz

Im Hinblick auf die meisten Anwendungen ist für die Verbrennung von Mikroemulsionen deren Temperatur-Invarianz von entscheidender Bedeutung, welche durch Kombination von nichtionischen mit ionischen Tensiden erreicht werden soll. Durch die Charakterisierung einer Vielzahl nichtionischer Tenside sowie dem gut bekannten AOT als ionisches Modelltensid in Dieselmikroemulsionen wurde eine wichtige Voraussetzung zur Entwicklung von einphasigen Mikroemulsionen mit hohen Temperaturstabilitäten geschaffen. Wie in den Grundlagen ausführlich diskutiert wird (vergl. Anhang 6.1.1.9), weiten sich die Einphasengebiete solcher Fünf-Komponenten-Systeme in der Nähe des ionischen zum nichtionischen plus ionischen Tensidmischungsverhältnisses δ auf, bei dem das Phasenverhalten von dem nichtionischen auf den ionischen Ast wechselt. Dabei hängt das Phasenverhalten empfindlich von dem Salzgehalt ε ab. So wurde als nichtionisches, technisches Tensid Lutensol®TO5 ausgewählt, welches zunächst mit reinem AOT kombiniert und in pseudoternären Systemen mit jeweils konstanten α , δ und ε untersucht wurde. Die in diesem Abschnitt gezeigten Phasendiagramme wurden von K. Rottländer ausgemessen [61].

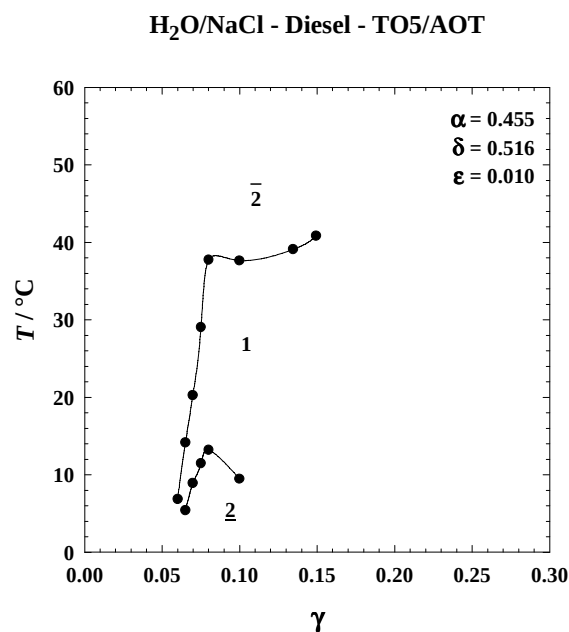


Abb. 10: Das Phasendiagramm des Mikroemulsions-Systems H₂O/NaCl - Diesel – C₁₃E₅/AOT mit technischem Lutensol®TO5 als nichtionischem Tensid bei $\alpha = 0.455$, $\delta = 0.516$ und $\varepsilon = 0.010$ zeigt ein aufgeweitetes Einphasengebiet und einen schmalen Einphasenkanal bei kleinen Tensidkonzentrationen.

Als Ausgangsbasis dient das System H₂O/NaCl - Diesel - technisches C₁₃E₅/AOT bei $\alpha = 0.455$ mit einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0.010$ und einem Tensidverhältnis von $\delta = 0.516$. Das Phasenverhalten dieses Systems wird in Abb. 10 in Form eines T - γ -Schnittes gezeigt. Die Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$ deutet auf ein nichtionisches Phasenverhalten hin. Bei höheren und mittleren γ -Werten ist ein weites Einphasengebiet zu erkennen. Dagegen knickt die untere Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ bei kleinen Tensidkonzentrationen ab $\gamma \leq 0.08$ ab und verläuft steil zu

tiefen Temperaturen. Die obere Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ zeigt ab $\gamma \leq 0.075$ ebenfalls einen steilen Verlauf zu niedrigen Temperaturen, so dass sich ein schmaler Einphasenkanal ergibt, der sich erst unterhalb von $T < 0^\circ\text{C}$ schließt. Dieser Verlauf der Phasengrenzen erklärt sich durch die höhere monomere Löslichkeit des nichtionischen Tensids Lutensol®TO5 im Diesel, wodurch sich mit abnehmendem γ der Anteil von AOT im Film, also das " δ " in der internen Grenzfläche erhöht, so dass sich das System dem ionischen Ast annähert und möglicherweise auf diesen überspringt. Darüber hinaus ist ein synergistischer Effekt zu erkennen, da dieses System effizienter als die Systeme mit jeweils einem der beiden Tenside ist (Abb. 6 und 8).

Im Hinblick auf erste Verbrennungsexperimente ist ein Wasseranteil von ca. 50 % ($\alpha = 0.455$) zu hoch, so dass ein $\alpha = 0.8$ angestrebt wurde. Um ein geeignetes Verhältnis von AOT und TO5 bei konstantem Salzgehalt zu ermitteln, wurde der AOT-Anteil kontinuierlich erhöht. So wurde das Phasenverhalten der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - Diesel - technisches $\text{C}_{13}\text{E}_5/\text{AOT}$ bei konstantem $\alpha = 0.800$ und $\varepsilon = 0.010$ für verschiedene ionische zu nichtionische plus ionische Tensidverhältnisse von $\delta = 0.20$ bis $\delta = 0.35$ gemessen und in Abb. 11 (links) aufgetragen. Wie dort zu erkennen ist, weiten sich auf dem nichtionischen Ast die Einphasengebiete mit zunehmendem δ deutlich auf. Dabei verschieben sich die oberen Phasengrenzen systematisch zu höheren Temperaturen, während der Verlauf der unteren Phasengrenze steiler wird. Die Effizienz dieser mitteleffizienten Systeme ändert sich allerdings durch die Variation von δ nicht. So wurde für kein System unterhalb von $\gamma = 0.15$ ein Einphasengebiet gefunden. Diese Messreihe deutet auf einen Wechsel des Systems vom nichtionischen zum ionischen Ast um $\delta \approx 0.35$ bis 0.40 hin. Dabei ist zu beachten, dass bei $\alpha = 0.800$ ein großer Anteil des TO5 im Öl gelöst und das δ in der Grenzfläche somit höher ist. Da das Phasenverhalten bei $\delta = 0.35$ aufgrund der steilen Phasengrenzen schwer messbar war, wurde zur weiteren Untersuchung ein Tensidverhältnis von $\delta = 0.300$ festgelegt.

NaCl ist kein brennbares Salz und kann in einem Motor zu Ablagerungen und Schäden führen. Zudem besteht die Gefahr, dass das Chlorid-Ion Korrosionen verursacht und unter den extremen Verbrennungsbedingungen mit den Kohlenwasserstoffen reagiert und dabei chlorhaltige Schadstoffe erzeugt. Deshalb musste NaCl durch brennbare Elektrolyte auf Basis von C, N, O und H-Atomen ersetzt werden. So wurde im System $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - technisches $\text{C}_{13}\text{E}_5/\text{AOT}$ mit $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.30$ Ammoniumcarbonat als Salz ausgewählt und über Titration der notwendige Salzgehalt bestimmt. Dabei wird mit einem $\varepsilon = 0.020$ der doppelte Salzanteil wie für das entsprechende NaCl -System mit $\varepsilon = 0.010$ benötigt. Durch Vergleich beider Systeme in Abb. 11 (rechts) ist zu erkennen, dass das Einphasengebiet des Ammoniumcarbonat-Systems zu effizienteren γ -Werten verschoben wird. Gleichzeitig weitet sich das Einphasengebiet mit sehr steilen Phasengrenzen auf, wobei dieses bei niedrigeren Temperaturen durch eine ausgedehnte anisotrope lamellare Phase begrenzt wird. Unterhalb

dieser wurde bei $\gamma = 0.11$ ein Einphasengebiet gefunden. Die Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ verläuft zwischen $\gamma = 0.110$ und 0.104 so steil, dass diese nicht ausgemessen wurde. Durch die beiden Messpunkte bei $\gamma = 0.104$ und die steilen Phasengrenzen kann der X-Punkt mit $\tilde{\gamma} \approx 0.104$ und $\tilde{T} \approx 57.5^\circ\text{C}$ angegeben werden.

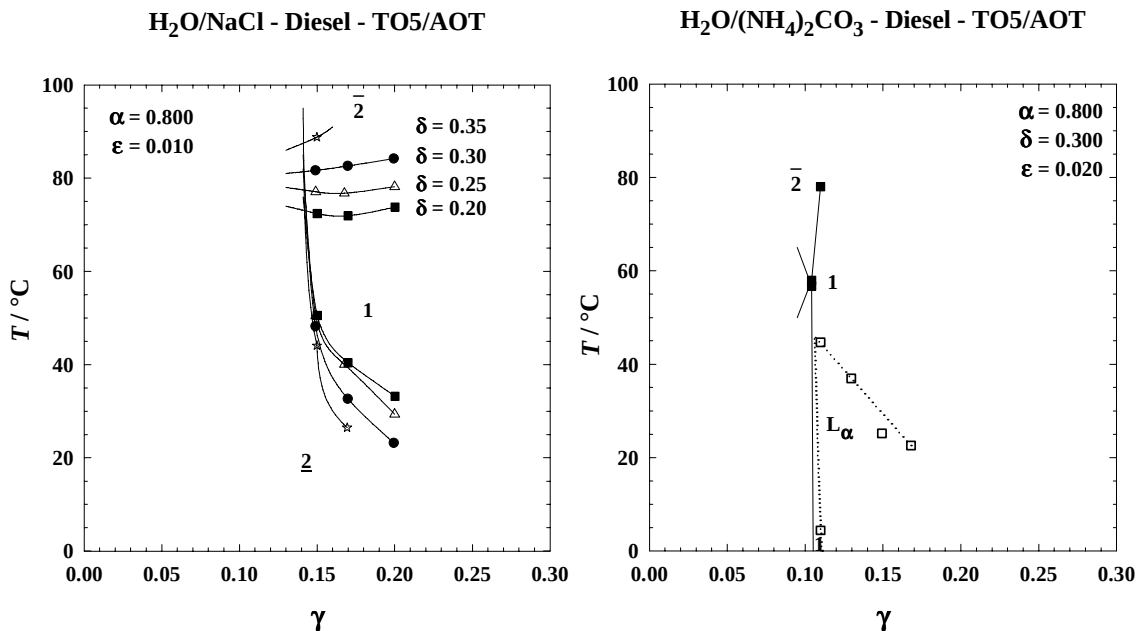


Abb. 11: Die Einphasengebiete des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{Diesel} - \text{Lutensol}^\text{®}\text{TO5}(\text{C}_{13}\text{E}_5)/\text{AOT}$ mit $\alpha = 0.800$ und $\epsilon = 0.010$ weiten sich in der linken Graphik mit zunehmendem δ bis $\delta = 0.35$ auf. Rechts ist das Phasenverhalten dieses Systems mit dem anderen Elektrolyten $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bei $\delta = 0.300$ und $\epsilon = 0.020$ dargestellt.

Für ein erstes Verbrennungsexperiment liegt die L_α -Phasengrenze bei zu hohen Temperaturen, so dass keine einphasige Diesel-Mikroemulsion mit hinreichender Temperaturstabilität im Bereich der Raumtemperatur gewährleistet werden konnte. Zur Absenkung der Phasengrenzen wurde im nächsten der Salzgehalt erhöht. Abb. 12 zeigt das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{Diesel} - \text{technisches } \text{C}_{13}\text{E}_5/\text{AOT}$ bei $\alpha = 0.800$ und $\delta = 0.300$ mit einem Salzgehalt von $\epsilon = 0.040$. Durch die Verdopplung des Salzgehaltes verschiebt sich das Phasenverhalten zu deutlich tieferen Temperaturen, wobei sich das System auf dem nichtionischen Ast befindet. Zudem ist das System effizienter. So wurde bei $\gamma = 0.07$ ein Einphasengebiet gefunden. Bei kleineren γ -Werten ließ sich die Probe aufgrund ihrer starken Lichtstreuung nicht mit herkömmlichen Methoden vermessen. Darüber hinaus wurde die L_α -Phase vollständig unter die Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ zurückgedrängt. Das Einphasengebiet reicht bei $\gamma = 0.17$ von 4°C bis 46°C sowie bei $\gamma = 0.10$ noch von 8°C bis 30°C und weist somit eine hinreichende Temperaturstabilität um Raumtemperatur auf, um erste Verbrennungsversuche durchzuführen.

$\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - TO5/AOT

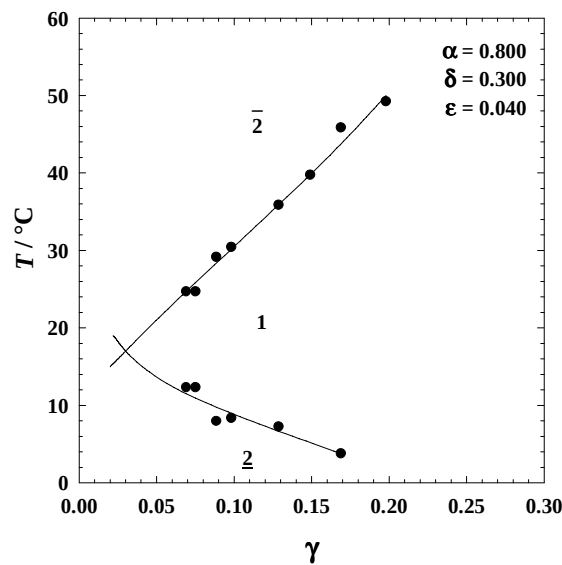


Abb. 12: Das Mikroemulsions-System $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel – Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/AOT mit $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.300$ und $\epsilon = 0.040$ weist ein Einphasengebiet mit hinreichender Temperaturstabilität auf, so dass für den ersten Verbrennungsversuch eine Probe mit $\gamma = 0.100$ angefertigt wurde.

2.1.1.7 Zusammenfassung des Entwicklungsstandes

Zu Beginn wurde Diesel als technisches Öl in einem Basismikroemulsionssystem mit dem reinen, nichtionischen Tensid C_{12}E_5 bei $\alpha = 0.455$ charakterisiert. Dieses System verhält sich in der Effizienz wie das entsprechende n-Dekan-System, wobei die PIT der des n-Oktan-Systems entspricht. Darüber hinaus wurde mit einer α -Variation gezeigt, dass jeder beliebige Wasseranteil einstellbar ist. Nach der Charakterisierung einer Vielzahl technischer Tenside wurde Lutensol[®]TO5 (C_{13}E_5) als effizientes nichtionisches Tensid ausgewählt, obwohl es eine hohe monomere Löslichkeit im Diesel besitzt. Als ionisches Tensid wurde das aus vielen Mikroemulsions-Untersuchungen bekannte, schwefelhaltige AOT für Modellsysteme in der ersten Entwicklungsphase ausgewählt. Dabei wurde zunächst auf die Verwendung der technischen AOT-Variante Lutensit[®]ABO verzichtet, um Probleme mit Mesophasen zu vermeiden. So wurden durch Einsatz geeigneter, synergistischer Mischungen aus Lutensol[®]TO5 und AOT effiziente Systeme mit stark aufgeweiteten Einphasengebieten dargestellt. Dabei stellte sich ein Tensidmischungsverhältnis ($\text{AOT}/(\text{AOT} + \text{TO5})$) von $\delta = 0.300$ bis 0.350 als besonders günstig heraus. Im Anschluss wurde eine Diesel-Mikroemulsion mit $\alpha = 0.800$ auf Basis vollständig brennbarer Komponenten entwickelt. Diese weist eine hinreichende Temperaturstabilität im Bereich der Raumtemperatur auf und ist somit für erste Verbrennungsexperimente geeignet. Aufgrund des hohen Anwendungspotentials von Kraftstoff-Mikroemulsionen wurde dieses Konzept im Juli 2003 beim Deutschen Patent- und Markenamt zum Patent angemeldet. Im Juli 2004 folgte die PCT-Anmeldung [65-67].

2.1.2 Erster Verbrennungsversuch an einem Motorenprüfstand

Bisher stand die Entwicklung von Modellsystemen für hinreichend temperaturstabile Diesel-Mikroemulsionen mit variierbaren Wasseranteilen zur Verbrennung im Vordergrund. Mit diesem ersten Verbrennungsexperiment an einem Motorenprüfstand sollte zunächst geprüft werden, ob sich wasserhaltige Mikroemulsionen in Motoren verbrennen lassen. So wurde eine Probe mit einem Wasseranteil von 17.3 % ausgewählt, um diese im November 2003 im Institut für Verbrennung und Gasdynamik an der Universität Duisburg in Zusammenarbeit mit E. Trapel bei Prof. Dr. Ing. P. Roth in einem unempfindlichen Dieselmotor zu verbrennen. Des Weiteren diene dieser Versuch zur ersten Orientierung, welche Wasseranteile für Verbrennungsvorgänge sinnvoll erscheinen.

2.1.2.1 Das Messprogramm

Auf Grundlage der in Abschnitt 2.1.1 dargestellten Untersuchungen wurden ca. 5 Liter der Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/AOT bei einem $\alpha = 0.800$ mit $\delta = 0.300$, $\varepsilon = 0.040$ und $\gamma = 0.100$ (vergl. Abb. 12) durch Rühren in einem 5-Liter-Kolben hergestellt. Der Wert ergab sich dabei nach Abwägung zwischen einem möglichst Temperatur-aufgeweiteten Einphasengebiet und einem möglichst geringem Tensidverbrauch. Die Messung des Phasenverhaltens ergab eine einphasig Lösung zwischen 10.5 und 28.5°C. Die Probe setzte sich somit aus 72.0 % Aral-Diesel, 17.3 % Wasser, 7.0 % Lutensol[®]TO5, 3.0 % AOT und 0.7 % Ammoniumcarbonat zusammen. Diese Mikroemulsion wurde in einen Kanister gefüllt und im November 2003 nach Duisburg gebracht. Obwohl es bei tiefen Außentemperaturen schneite, blieb die Mikroemulsion unverändert einphasig.

In Duisburg stand an einem Prüfstand ein ca. 25 Jahre alter Diesel-Hatz-Motor für Rasenmäher zur Verfügung. Bei einer konstanten Umdrehungszahl von $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ wurden zwei Lasten von $M = 14.0$ und 9.6 Nm über eine Wirbelstrombremse eingestellt. Bei diesen beiden stationären Betriebspunkten, welche Motor-Leistungen von 2.20 bzw. 1.51 kWh entsprechen, wurde neben der Mikroemulsion als Referenzdiesel das gleiche Aral-Diesel verbrannt, welcher in der Mikroemulsion eingesetzt wurde. Dabei wurden die Abgastemperaturen sowie die Emissionen von Stickstoffmonoxid (NO), Kohlenmonoxid (CO), unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Ruß im Abgas gemessen. Daneben wurde der Kraftstoff-Verbrauch über eine Kraftstoffwaage bestimmt. Der Schwefeleintrag wurde aufgrund des Einsatzes des Modelltensides AOT vernachlässigt. Aufgrund der älteren Messtechnik sind nicht die absoluten Messwerte, sondern die relativen Unterschiede zwischen Referenzdiesel und Mikroemulsion die entscheidenden Größen. Im Folgenden werden die einzelnen Ergebnisse diskutiert, welche in Tab. 6 im Anhang zusammengefasst wurden. In den folgenden Graphiken werden dabei die Messpunkte des Referenzdiesels durch hohle und die der Mikroemulsion durch volle Kreise dargestellt.

2.1.2.2 Die Temperatur des Abgases

Die Verbrennungstemperaturen im Motor liefern gute Hinweise auf die Verbrennungsabläufe und Mechanismen, sind aber nur schwer und unter hohem Aufwand zugänglich, so dass diese nicht ermittelt werden konnten. Aus den Abgastemperaturen lassen sich jedoch Rückschlüsse auf die relativen Veränderungen der Temperaturen im Verbrennungsraum ziehen. So wurden die Abgastemperaturen bei der Verbrennung von Diesel und Mikroemulsionen miteinander verglichen und in Abb. 13 in Abhängigkeit der eingestellten Last aufgetragen. Dort ist zu erkennen, dass die Abgastemperatur bei einer Last von 9.6 Nm durch den wasserhaltigen Kraftstoff von 374°C auf 330°C, also um knapp 50 K abgesenkt wird. Durch Erhöhung der Last auf 14.0 Nm nimmt die Temperatur sogar um 100 K von 551°C auf 456°C ab. Diese Abnahme deutet auf eine erhebliche Absenkung der Temperatur im Verbrennungsraum hin, welche durch die Verdampfung des Wassers mit einer hohen Verdampfungsenthalpie von 2.26 kJ/g (100°C, 1 bar) [68] hervorgerufen wird.

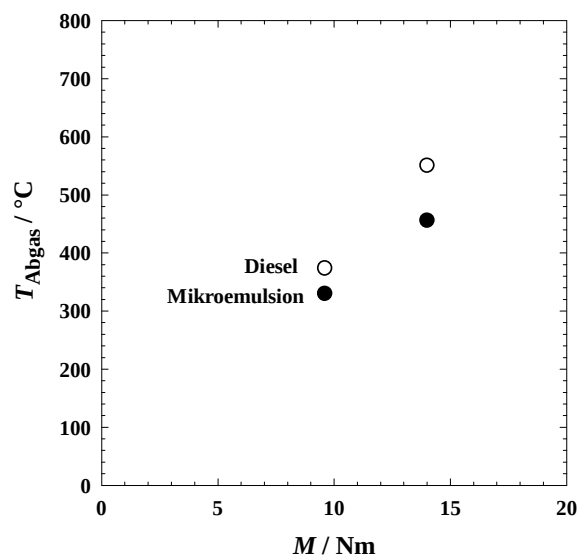


Abb. 13: Die Abgastemperatur der Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®] TO5(C_{13}E_5)/AOT mit einem $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.300$, $\varepsilon = 0.040$ und $\gamma = 0.100$ und des Referenzdiesels als Funktion der Last. Die Abgastemperatur als relatives Maß für die Verbrennungstemperatur liegt bei der Mikroemulsion deutlich niedriger.

2.1.2.3 Kraftstoff - Verbrauch

Bei der Verbrennung von Mikroemulsionen ist insbesondere die Veränderung des Kraftstoffverbrauchs durch das zusätzliche Wasser von Interesse. So wurde der Verbrauch über eine Kraftstoffwaage bestimmt und zu der erbrachten Leistung ins Verhältnis gesetzt. Wie in der Auftragung des Kraftstoffverbrauchs in g/kWh gegen die eingestellte Last (Abb. 14, links) ersichtlich ist, ist der Verbrauch der Mikroemulsionen größer als der des Referenzdiesels. Dieser nimmt bei einer Last von 9.6 Nm von 330 auf 400 g/kWh und bei 14.0 Nm von 340 auf 410 g/kWh, also um rund 1/5 zu. Die erforderlichen Einspritzmengen erhöhen sich analog von 11.1 mg auf 13.3 mg (9.6 Nm) bzw. von 16.7 mg auf 20.0 mg

(14.0 Nm) pro Zündung. Unter Berücksichtigung des unbrennbaren Wasseranteils von 17.3 % bleibt dagegen der Verbrauch an brennbaren Komponenten gegenüber dem Referenzdiesel konstant. Betrachtet man die Daten genauer, so nimmt der Verbrauch innerhalb der Fehlergrenzen sogar leicht um ca. 0.3 % bei der kleineren sowie um ca. 1 % bei der größeren Last ab.

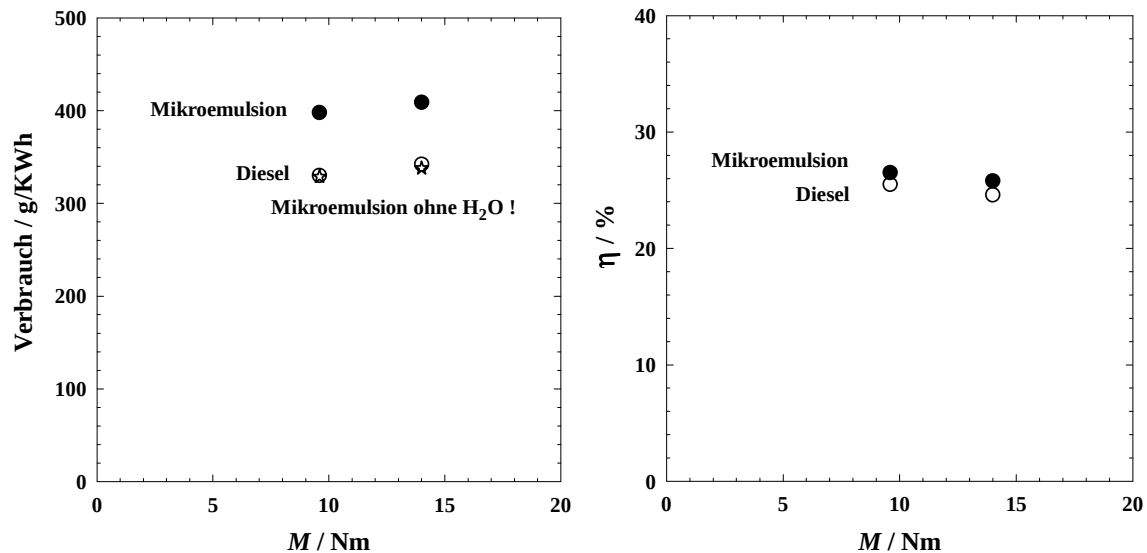


Abb. 14: In der linken Graphik ist der Kraftstoffverbrauch in g/kWh dargestellt. Die Mikroemulsion (volle Kreise) verbrennt leicht effizienter als der Vergleichsdiesel (leere Kreise), wenn der H₂O-Anteil herausgerechnet wird (Sterne). Der Wirkungsgrad (rechts) berücksichtigt neben dem H₂O auch den kleineren Brennwert der Tenside. So verbrennt die Mikroemulsion effizienter als der Referenzdiesel.

In Abb. 14 (rechts) wird die Veränderung des Wirkungsgrades gezeigt. Der Wirkungsgrad beinhaltet den Brennwert des Kraftstoffes, wobei Wasser keinen Beitrag liefert und Tenside kleinere Brennwerte als Diesel aufweisen. Für die eingesetzte Tensidmischung wurde dieser auf ungefähr 70% des Heizwertes von Diesel abgeschätzt. Da die zur Verdampfung des Wassers benötigte Energie zusätzlich von dem System aufgebracht werden musste, blieb diese beim unteren Heizwert der Mikroemulsion unberücksichtigt. Somit ergeben sich für die Verbrennung von Mikroemulsionen um ca. 1 %-Punkt höhere Wirkungsgrade. Der Kohlenwasserstoff-Verbrauch nimmt also durch die Verbrennung von Diesel als Mikroemulsion nicht zu, obwohl zusätzliche Energie zur Wasserverdampfung benötigt wird. Diese Energie wird offensichtlich durch das System zurückgewonnen. Darüber hinaus zeigt sich im Trend eine leichte Abnahme des Verbrauchs.

2.1.2.4 Schadstoff-Emissionen

Neben dem Kraftstoffverbrauch ist der Ausstoß von Schadstoffen besonders interessant. So wurde stellvertretend für die NO_x-Emissionen, welche für den Aufbau von bodennahem Ozon verantwortlich sind, NO im Abgas gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 15a in Abhängigkeit von der eingestellten Last dargestellt.

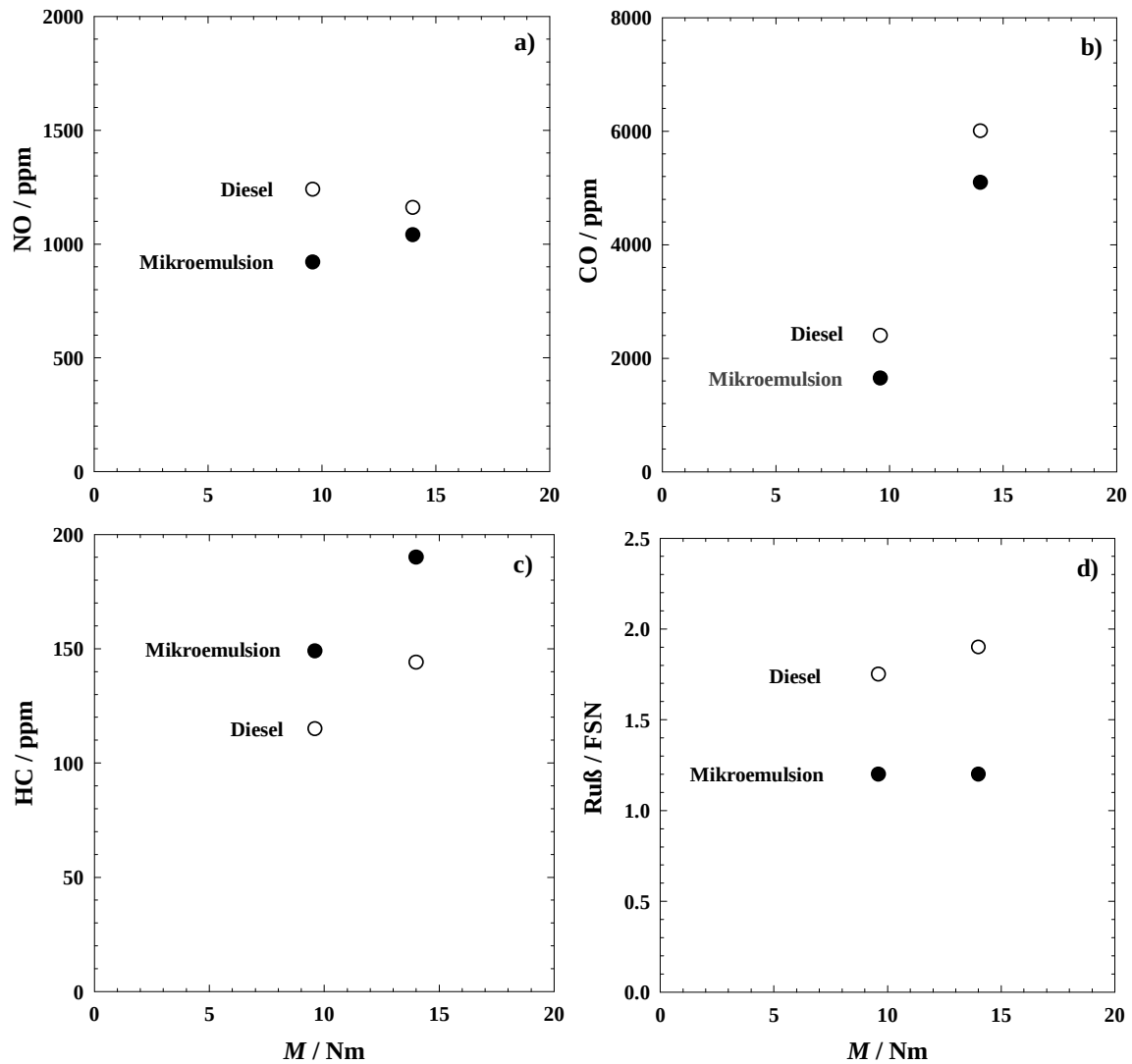


Abb. 15: Die Graphiken zeigen die Emissionen von NO, CO, HC und Ruß durch die Verbrennung der $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/AOT - Mikroemulsion mit $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.300$, $\varepsilon = 0.040$ und $\gamma = 0.100$ (volle Symbole) im Vergleich zum Referenz-Diesel (leere Symbole) in Abhängigkeit der beiden Lasten. Während die Werte für HC zunehmen, sinkt der Ausstoß von NO, CO und Ruß beträchtlich.

Im Vergleich zum Referenzdiesel werden die NO-Emissionen bei der Verbrennung der Mikroemulsion um 13.5 % bei einer Last von 14.0 Nm und um 26 % bei 9.6 Nm reduziert. Auch die Werte für CO nehmen um 15 % bei der größeren und um 32 % bei der niedrigeren Last ab (Abb. 15b). Hierbei ergab die Messung mit dem Referenzdiesel unrealistische CO-Werte, so dass Erfahrungswerte anderer Messreihen zum Vergleich herangezogen wurden [69]. Zudem ist der Einfluss der Lasteneinstellung auf die CO-Emissionen erheblich größer, da sich die CO-Werte durch Erhöhung der Last um ca. 50 % verdreifachen. Während die Emissionen von NO und CO durch die Mikroemulsion reduziert werden, steigt der Ausstoß unverbrannter Kohlenwasserstoffe (HC) bei beiden Lasten um ca. 30 bis 32 % an, wobei auch die HC-Werte mit einer höheren Last zunehmen (Abb. 15c). Die Bedeutung dieser HC- und

CO-Werte ist aber nur gering, da diese Schadstoffe durch Abgasnachbehandlungen leicht eliminierbar sind.

Die Entstehung von Ruß-Partikeln ist dagegen nicht zuletzt aufgrund der Feinstaub-Diskussionen von großer Bedeutung. Die Rußbelastung wird über die Filter-Smoke-Number (FSN) bestimmt, welche ein Maß für den Grauwert auf einem Rußfilterpapier darstellt. Wie Abb. 15d zeigt, sinkt die FSN bei einer Last von 9.6 Nm von 1.75 mit Diesel als Kraftstoff auf 1.2 mit der Mikroemulsion, also um rund 31 %. Bei einer Lasteinstellung von 14.0 Nm wird die FSN durch den wasserhaltigen Treibstoff sogar um 37 % von 1.9 auf ebenfalls 1.2 reduziert. Neben der FSN wurde auch die Partikelgrößenverteilung mit einem differentiellen Mobilitäts-Analysator (DMA) bestimmt. In Abb. 16 wird die Anzahl der Partikel pro cm^3 gegen ihre Mobilitäts-Größe D_p aufgetragen. Im Trend verschieben sich die Verteilungskurven durch die Verbrennung der Mikroemulsion zu kleineren Partikelgrößen bei gleichzeitiger Zunahme ihrer Anzahl, wobei die Flächen unter den Kurven als Maß für die gesamte emittierte Rußmenge kleiner werden.

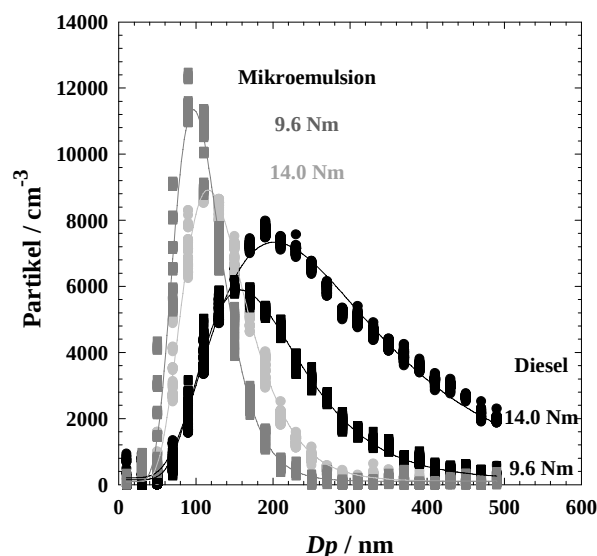


Abb. 16: Dargestellt ist die Anzahl der Ruß-Partikel pro cm^3 in Abhängigkeit ihrer Mobilitätsgrößen D_p , welche mit einem differentiellen Mobilitäts-Analysator (DMA) ermittelt wurden. Die Partikel werden durch Verbrennung der Mikroemulsion kleiner, wobei ihre Anzahl zunimmt. Die gesamte Rußmenge (Integral) nimmt dabei ab.

Das Maximum der Verteilungskurve bei 9.6 Nm für Diesel findet sich bei einer Größe von $D_p \approx 160 \text{ nm}$ mit einer Anzahldichte von 5900 cm^{-3} , während das der entsprechenden Mikroemulsionskurve bei einer kleineren Partikelgröße von $D_p \approx 100 \text{ nm}$ liegt. Allerdings verdoppelt sich die Anzahl der Partikel auf 11300 cm^{-3} . Durch Erhöhung der Last auf 14.0 Nm werden größere Partikel emittiert, so dass das Maximum der Dieselskurve bei eine Größe von $D_p \approx 200 \text{ nm}$ und das der Mikroemulsionskurve bei $D_p \approx 120 \text{ nm}$ liegt. Während bei der Dieselsverbrennung durch Steigerung der Last die Anzahldichte der Rußpartikel von

5900 cm⁻³ auf 7300 cm⁻³ am Verteilungsmaximum erhöht wird, nimmt diese bei der Verbrennung des Wasser-Diesels von 11.300 cm⁻³ auf 8900 cm⁻³ ab. Nach dieser ersten Messung werden die Partikel durch die Verbrennung als Mikroemulsion kleiner und damit potentiell gesundheitsschädlicher. Es sollte aber bedacht werden, dass die Gesamtmenge der insgesamt schädlichen Partikel enorm reduziert wird.

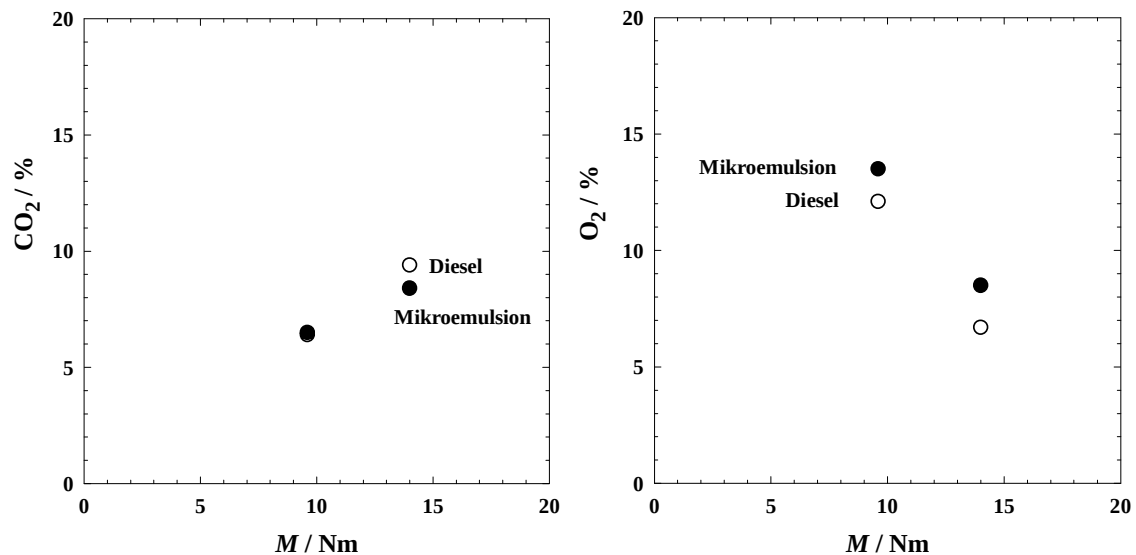


Abb. 17: Der Kohlendioxidanteil im Abgas (links) nimmt bei der Verbrennung Mikroemulsion ab, während der Sauerstoffanteil (rechts) zunimmt.

Neben den Schadstoffen wurden O₂ und CO₂ im Abgas gemessen. Während sich der CO₂-Anteil des Abgases (Abb. 17, links) bei der kleinen Last von 9.6 Nm zwischen beiden Kraftstoffen nicht unterscheidet, liegt dieser mit 14.0 Nm bei der Mikroemulsion um einen Prozentpunkt niedriger. Der O₂-Anteil im Abgas nimmt durch die Verbrennung des Wasser-Diesels erheblich um ca. 1.5 %-Punkte zu (Abb. 17, rechts) und liefert somit einen ersten Hinweis darauf, dass Wasser, Tenside und Ammoniumcarbonat bei der Verbrennung zusätzliche OH-Radikale sowie O₂-Moleküle zur Verfügung stellen.

2.1.2.5 Erstes Resümee

Schon der erste Verbrennungsversuch an einem einfachen Motor hat gezeigt, dass eine hinreichend temperaturstabile Mikroemulsion mit einem Wasseranteil von 17.3 % ohne Probleme als Kraftstoff in einem Motor verbrannt werden kann. Obwohl die Zusammensetzung dieser Mikroemulsion eher zufällig gewählt wurde, zeigt schon das erste Experiment erstaunlich positive Ergebnisse. So wird im Vergleich zum Referenzdiesel die Abgastemperatur um 50 K bis 100 K und damit aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser wahrscheinlich auch die Verbrennungstemperatur deutlich abgesenkt. Dennoch nimmt der Verbrauch der Kohlenwasserstoffe im Vergleich zur Verbrennung des reinen Diesels nicht zu. Der Wirkungsgrad verbesserte sich sogar leicht um ca. einen Prozentpunkt. Des Weiteren wird durch die niedrigeren Verbrennungstemperaturen die Emission von NO

um bis zu 26 % reduziert. Auch die Emission von CO wird um bis zu 32 % vermindert, während der Ausstoß unverbrannter Kohlenwasserstoffe (HC) um ca. 32 % ansteigt. Besonders erfreulich ist die Absenkung der Filter-Smoke-Number als Maß für den Ruß-Ausstoß um bis zu 37 %. Dabei wurde eine Verkleinerung der Ruß-Partikel unter Zunahme ihrer Anzahl beobachtet. Aufgrund des Trade-Offs zwischen NO_x und Ruß ist bei dieser Messung hervorzuheben, dass sowohl Ruß als auch NO gleichzeitig durch die Verbrennung von Diesel als Mikroemulsion reduziert wurden. Dieser erste Verbrennungsversuch bietet somit Anlass zum Optimismus und liefert eine gute Voraussetzung für weitere systematische Mikroemulsionsverbrennungen. Dabei sollen die Emissionen noch weiter gesenkt und der Wirkungsgrad weiter optimiert werden.

2.2 Diesel-Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen

Nach den viel versprechenden Ergebnissen des ersten Verbrennungsexperimentes mit einer Diesel-Mikroemulsion mit 17.3 % Wasser stand die Ermittlung des idealen Wasseranteils im Blickpunkt der Untersuchungen. Dazu sollten Mikroemulsionen mit variierenden Wasser-Diesel-Mischungsverhältnissen und hoher Temperaturstabilität entwickelt werden, um mit diesen systematische Verbrennungsversuche durchzuführen. Zur Verwertung des Patentes finanzierte die PROVendis GmbH Motorenprüfstands-Messzeit mit einem modernen Motor bei der Firma I.S.P. in Salzbergen. Da die zur Verfügung gestellte Messzeit innerhalb von zwei Blöcken sehr kurzfristig in Anspruch genommen werden musste, wurde das nicht optimale, schwefelhaltige AOT als ionisches Tensid verwendet. In diesem Kapitel wird zunächst die Entwicklung temperaturinvarianter Diesel-Mikroemulsionen mit variierendem Wasseranteil dargestellt. Nach der Beschreibung des ersten Verbrennungsversuches bei der Firma I.S.P. wird das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit kleinen Wasseranteilen gezeigt. Im Anschluss werden die zweite Verbrennungsversuchsreihe bei der Firma I.S.P. beschrieben und die Ergebnisse beider Prüfstandsmessungen zusammen diskutiert.

2.2.1 Systematische Entwicklung temperaturinvarianter Diesel-Mikroemulsionen

Auf Grundlage des Modell-Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/AOT wurde das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Öl zu Wasser plus Öl-Mischungsverhältnissen zwischen $\alpha = 0.95$ und 0.50 untersucht. Dabei wurde der Aral-Diesel-Kraftstoff in der Mikroemulsion durch den Norm-Diesel-Kraftstoff VD 100 ersetzt, welcher an den Motorenprüfständen von I.S.P. verwendet wird.

2.2.1.1 Abhängigkeit des komplexen Phasenverhaltens von dem Salzgehalt

Diesel-Kraftstoffe unterscheiden sich durch verschiedene Zusätze und Additive und können große Abweichungen in ihrer Eigenschaften und Dichten zwischen $\rho = 0.80$ und 0.85 gcm^{-3} aufweisen. Deshalb kommen zur besseren Vergleichbarkeit von Motoren-Prüfstandsergebnissen Normdiesel-Kraftstoffe wie VD 100 mit definierter Zusammensetzung zum Einsatz. Im Hinblick auf die Verbrennungsversuche wurde daher das bisher verwendete Aral-Diesel in den Mikroemulsionen gegen den Normdiesel VD100 ausgetauscht. Zudem sollte, wie oben beschrieben, die weitere Entwicklung der Mikroemulsionssysteme zunächst mit reinem AOT erfolgen. Deshalb wurde für die folgenden Untersuchungen das AOT des Herstellers Riedel-deHän in der Mikroemulsion verwendet. Vor der Wahl dieses Herstellers wurden auch weitere AOT's geprüft, welche sich aufgrund von Verunreinigungen mit Na_2SO_4 als nicht geeignet erwiesen. Das möglicherweise inhomogen verteilte und starke Salz störte das empfindliche Mikroemulsionssystem erheblich.

$\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - TO5/AOT

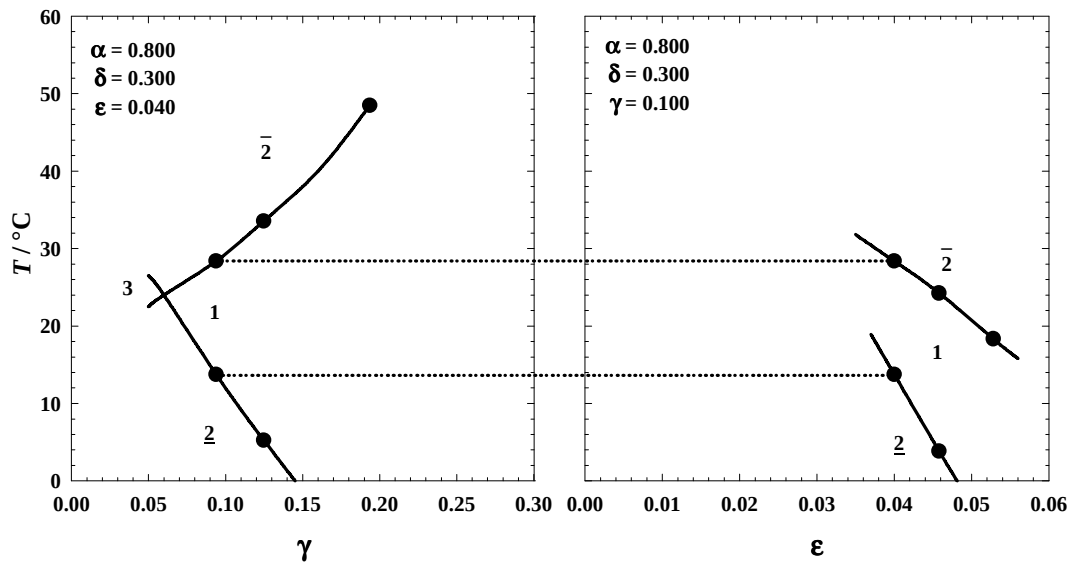


Abb. 18: Das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel (VD 100) - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/AOT mit konstantem $\alpha = 0.800$ und $\delta = 0.300$ wurde in einem T - γ -Schnitt bei $\epsilon = 0.040$ ausgemessen (links), nachdem dieser Salzgehalt mit einem T - ϵ -Schnitt bei $\gamma = 0.100$ (rechts) zu einem Einphasengebiet in dem gewünschten Temperaturbereich führte. Die punktierten Linien verbinden die identischen Punktpaare beider Diagramme.

So wurden die neuen Komponenten in das bekannte System $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel (VD100) - Lutensol[®]TO5/AOT mit $\alpha = 0.800$ und $\delta = 0.300$ eingesetzt und das Einphasengebiet durch eine Titration mit dem Salz Ammoniumcarbonat auf den gewünschten Temperaturbereich eingestellt. Dafür wurde für jede Zusammensetzung eine neue Probe angesetzt, um den Einfluss der chemischen Instabilität von AOT zu verringern. Als konstanter Tensidmassenbruch wurde das gleiche $\gamma = 0.100$ wie bei dem ersten Verbrennungsversuch gewählt. Die rechte Graphik aus Abb. 18 zeigt den entsprechenden T - ϵ -Schnitt. Mit steigender Temperatur wird die Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$ und damit nichtionisches Phasenverhalten gefunden, Dementsprechend verschiebt sich das gesuchte Einphasengebiet mit zunehmendem Salzgehalt ϵ zu tieferen Temperaturen, wobei die Phasengrenzen relativ steil verlaufen und somit die hohe Salzempfindlichkeit des Systems belegen. So liegt die untere Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ bei einem $\epsilon = 0.0528$ unterhalb von 1°C und spannt bis zur oberen Grenze $1 \rightarrow \bar{2}$ bei 18.4°C ein mindestens 20 K großes Einphasengebiet auf. Dieses ist bei einem kleineren Salzanteil von $\epsilon = 0.040$ zwar etwas schmaler, reicht dafür aber von 13.8°C bis 28°C und liegt somit im gewünschten Temperaturbereich um die Raumtemperatur. Die linke Graphik aus Abb. 18 zeigt einen T - γ -Schnitt bei $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.300$ und $\epsilon = 0.040$. Dabei wird das in beiden Diagrammen identische Punktpaar durch punktierte Linien gekennzeichnet. Wie in der rechten Graphik zu erkennen ist, verlaufen die Phasengrenzen des Fischschwanzes relativ steil, so dass ein weites Einphasengebiet aufgespannt wird, welches schon bei mittleren γ -Werten von ca. 40°C bis unter 1°C reicht. Der X-Punkt liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.060 \pm 0.005$ und

$\tilde{T} = 24 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und weist somit auf ein recht effizientes Mikroemulsionssystem hin, welches bei Raumtemperatur optimal ausbalanciert ist.

Vergleich von Mikroemulsionen mit den Diesel und AOT verschiedener Hersteller

In Abb. 19 wird das Phasenverhalten des alten im vorangegangenen Verbrennungsversuch verwendeten Mikroemulsionssystems mit Aral-Diesel und Fluka-AOT (hohle Kreise) mit dem des neuen Systems (volle Kreise) verglichen, in welchem der Norm-Diesel VD 100 sowie das Riedel-deHän-AOT eingesetzt wurde. Dabei fällt auf, dass sich das Phasenverhalten des System $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/AOT mit $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.300$ und $\varepsilon = 0.040$ durch den Einsatz von Komponenten anderer Hersteller nur in geringem Umfang ändert. Während die oberen Phasengrenzen des Einphasengebietes nahezu übereinander liegen, verlaufen die unteren Grenzen mit den neuen Komponenten steiler, so dass das System etwas ineffizienter wird. Gleichzeitig weitet sich das Einphasengebiet stärker auf, so dass eine höhere Temperaturstabilität erreicht wird. Die Umstellung auf die neuen Komponenten erfolgt somit ohne Komplikationen.

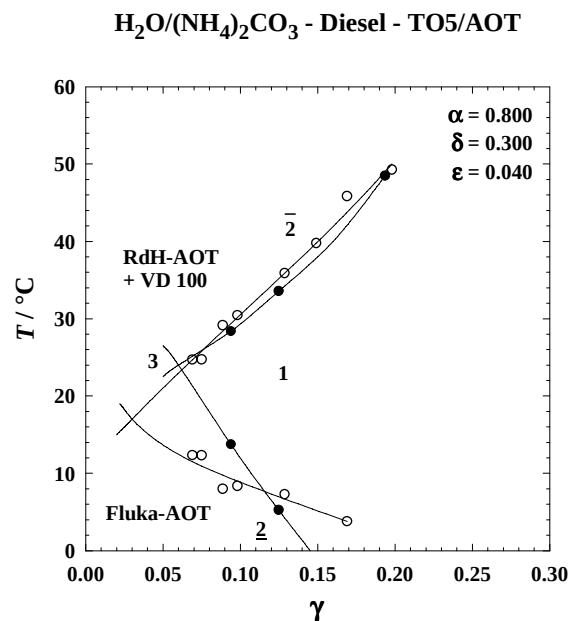


Abb. 19: Ein Vergleich von AOT und Diesel verschiedener Hersteller in dem Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/ AOT bei $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.300$ und $\varepsilon = 0.040$.

2.2.1.2 Variierenden Wasseranteilen mit Hilfe von Salz-Titrationsen

Der Temperaturbereich der einphasigen Mikroemulsionen mit allen weiteren Wasser-zu-Öl-Verhältnissen zwischen $\alpha = 0.95$ und 0.50 wurden nach dem gleichen Verfahren eingestellt, wie anhand von $\alpha = 0.80$ in Kapitel 2.2.1.1 beschrieben. Abb. 20 zeigt das Phasenverhalten der $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/AOT - Systeme für $\alpha = 0.90, 0.80, 0.70$ sowie 0.60 . Für jedes α sind dabei auf der rechten Seite die T - ε -Schnitte bei jeweils konstantem γ

und δ dargestellt. Auf der linken Seite befinden sich die entsprechenden T - γ -Schnitte mit den jeweiligen ausgewählten, konstant gehaltenen ε -Werten.

Ausgehend von dem schon vorgestellten Mikroemulsionssystem mit $\alpha = 0.800$ und $\delta = 0.300$, wurde zunächst eine Mikroemulsion mit einem kleineren Wasser- bzw. einem größeren Dieselanteil von $\alpha = 0.90$ formuliert. Nach mehreren Messungen bei verschiedenen Tensidmischungsverhältnissen erwies sich ein $\delta = 0.333$ als besonders günstig. Durch eine Salz-Titration bei einem konstanten $\gamma = 0.120$ und $\delta = 0.333$ wurde bei $\varepsilon = 0.040$ ein weites Einphasengebiet zwischen 2.5°C und 90°C gefunden, so dass für die Graphiken von $\alpha = 0.90$ (Abb. 20, oben) eine Skalierung von 0 bis 100°C gewählt werden musste. Wie es anhand des T - γ -Schnitts bei den konstanten $\alpha = 0.90$, $\delta = 0.333$ und $\varepsilon = 0.040$ (links oben) zu erkennen ist, ist das Einphasengebiet stark, fast über den gesamten Temperatur-Messbereich zwischen 0°C und 95°C aufgeweitet. Die Phasengrenzen verlaufen sehr steil, so dass der X-Punkt dieses Systems ungefähr bei $\tilde{\gamma} = 0.080 \pm 0.005$ und $\tilde{T} = 55 \pm 5^\circ\text{C}$ ermittelt wurde. Es handelt sich also um ein effizientes System, wobei sich das Einphasengebiet im Vergleich zum $\alpha = 0.80$ - System mit dem gleichen Salzgehalt zu höheren γ -Werten verschiebt und sich deutlich ab einen Tensidanteil von $\gamma \geq 0.100$ bis zur gesuchten Temperatur-Invarianz aufweitet. Obwohl die hohe monomere Löslichkeit von Lutensol[®]TO5 gegenüber $\alpha = 0.800$ zu einem erheblich höheren AOT-Anteil im amphiphilen Film führt, welcher auf $\delta_i \geq 0.6$ abgeschätzt werden kann (vergl. Abb. 6), wurde in diesem System noch ein nichtionisches Phasenverhalten gefunden. Neben dem gezeigten Phasenverhalten wurde auch bei dem System mit $\delta = 0.300$ mit $\varepsilon = 0.055$ ein weites Einphasengebiet gefunden, welches als Grundlage für die Verbrennungsexperimente diente, um bei diesen das Tensidmischungsverhältnis nicht zu verändern. Eine weitere Verringerung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.950$ führt sowohl mit $\delta = 0.300$ als auch mit $\delta = 0.335$ zu einem vollständig temperaturinvarianten Phasenverhalten. So wurden z.B. in dem System mit $\delta = 0.300$ und $\varepsilon = 0.060$ zwischen $\gamma = 0.100$ und 0.125 keine Phasengrenzen in dem messbaren Temperaturbereich von 1°C bis 96°C gefunden. Zudem tolerieren diese einphasigen Mikroemulsionen größere Schwankungen der Salzkonzentrationen im Wasser.

Diesem Trend entsprechend führt eine Erhöhung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.70$ bei einem Tensidmischungsverhältnis von $\delta = 0.300$ zu einer geringeren Aufweitung der Phasengrenzen. So zeigt der T - ε -Schnitt bei $\gamma = 0.125$ (2. Graphik von unten, rechts) ein ca. 20 K breites Einphasengebiet, welches mit zunehmenden Salzanteil zu tieferen Temperaturen sinkt. Dabei verlaufen die steilen Phasengrenzen parallel. Während die Mikroemulsion mit $\varepsilon = 0.040$ von unterhalb der Messgrenze von 1°C bis 18°C stabil einphasig ist, liegt das Einphasengebiet mit $\varepsilon = 0.033$ zwischen 9°C und 28°C , also im Bereich der Raumtemperatur.

$\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - TO5/AOT

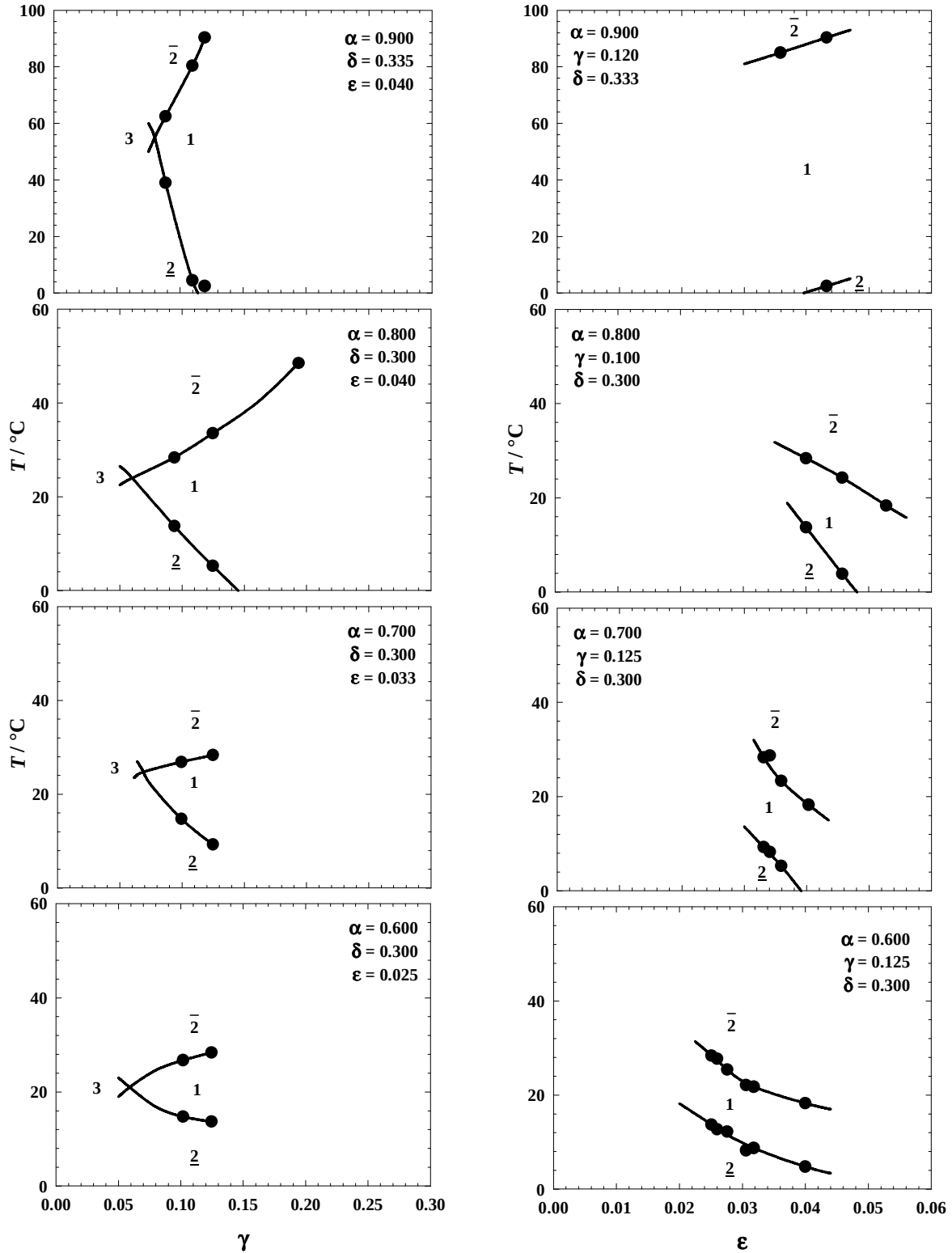


Abb. 20: Das Phasenverhalten der $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/AOT Mikroemulsionen wurden für $\alpha = 0.600$ bis 0.900 durch Titrations mit Ammoniumcarbonat in T - ϵ -Schnitten bei jeweils konstanten γ -Werten eingestellt (rechts). Bei geeigneten ϵ -Werten wurde das Phasenverhalten in T - γ -Schnitten untersucht (links). Im Hinblick auf Verbrennungsversuche wurden dabei einphasige Mikroemulsionen mit hinreichender Temperaturstabilität im Bereich der Raumtemperatur erzielt. Mit zunehmendem α ist eine deutliche Aufweitung der Einphasengebiete bis zur Temperaturinvarianz zu beobachten.

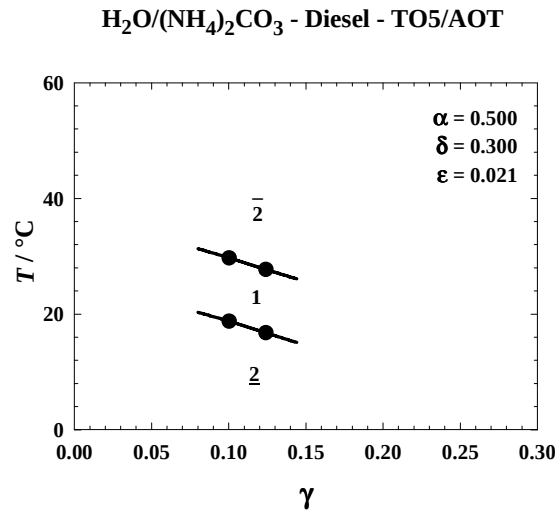


Abb. 21: Das Einphasengebiet des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol®TO5(C_{13}E_5)/AOT wurde für $\alpha = 0.500$ und $\delta = 0.300$ im Bereich der Raumtemperatur mit einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0.021$ gefunden.

Mit zunehmendem Wasseranteil der Mikroemulsion nimmt somit die hierfür notwendige Salzkonzentration in diesem ab. Auch der T - γ -Schnitt bei $\alpha = 0.700$, $\delta = 0.300$ und $\varepsilon = 0.033$ (2. Graphik von unten, links) zeigt ein schmaleres Einphasengebiet, welches aber bei $\gamma = 0.100$ eine ausreichende Ausdehnung von 15°C bis 27°C besitzt. Auf eine Erhöhung von δ wird aus Gründen der Vergleichbarkeit der Verbrennungsmessungen an dieser Stelle verzichtet. Aus demselben Grund wird auch ein möglichst konstanter Tensidmassenbruch angestrebt, welcher aufgrund des Phasenverhaltens des System mit $\alpha = 0.90$ nicht unter $\gamma = 0.10$ liegen darf. Eine Extrapolation der Datenpunkte ergibt einen X-Punktes bei $\tilde{\gamma} = 0.07 \pm 0.01$ und $\tilde{T} = 25 \pm 5^\circ\text{C}$. Eine weitere Vergrößerung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.60$ führt zu einem ungefähr 15 K breiten Einphasengebiet bei $\gamma = 0.125$ und $\delta = 0.300$ (untere Graphik, rechts). Mit steigendem ε verlaufen auch bei diesem System die Phasengrenzen parallel zu tieferen Temperaturen. So sinkt das Einphasengebiet von 13.7°C bis 28.4°C bei $\varepsilon = 0.025$ auf 4.8°C bis 18.3°C bei $\varepsilon = 0.040$ ab. Durch diesen T - ε -Schnitt wurde $\varepsilon = 0.025$ als geeigneter Salzgehalt ermittelt, so dass das Phasenverhalten dieses Systems mit einem T - γ -Schnitt untersucht wurde (untere Graphik, links). Ebenso wie bei $\alpha = 0.70$ wurde das Phasenverhalten unterhalb von $\gamma < 0.10$ abgeschätzt, so dass der X-Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.06 \pm 0.01$ und $\tilde{T} = 21 \pm 5^\circ\text{C}$ zu finden ist. Wie mit $\alpha = 0.70$ wurde bei $\gamma = 0.10$ ein Einphasengebiet zwischen 15°C und 27°C gefunden, wobei der notwendige Salzanteil ε wiederum um ca. 25 % kleiner ist.

Bei $\alpha = 0.500$ wurde das Einphasengebiet bei $\varepsilon = 0.021$ in einem Temperaturbereich um die Raumtemperatur gefunden. Das Phasenverhalten dieses Systems wird in einem T - γ -Schnitt in Abb. 21 dargestellt, wobei das Phasenverhalten unterhalb von $\gamma = 0.10$ und somit der X-Punkt nicht ausgemessen wurde, da die ermittelten Informationen für die bevorstehenden

Verbrennungsmessungen ausreichen. Im Vergleich zum gleichen System z.B. mit $\alpha = 0.800$ ist zu erkennen, dass das Einphasengebiet deutlich schmaler wird und zwischen $\gamma = 0.100$ und 0.124 nur noch über eine Temperaturspanne von 11 K reicht. Diese Beobachtung lässt sich neben der niedrigeren Effizienz bei $\alpha = 0.50$ durch die monomere Löslichkeit von Lutensol®TO5 im Diesel erklären. Mit dem kleineren α befindet sich weniger TO5 im Öl, so dass in der internen Grenzfläche der AOT-Anteil am Gesamttensid abnimmt. Der Anteil des nicht-ionischen Tensids nimmt entsprechend zu und führt auf dem nicht-ionischen Ast erwartungsgemäß zu kleineren Phasenaufweitungen. Eine deutliche Erhöhung von δ als Gegenmaßnahme würde aber bei den Verbrennungsmessungen zu einer vermeidbaren Änderung eines weiteren Parameters führen.

Mit den Phasendiagrammen der Abbildungen 20 und 21 ist der Trend erkennbar, dass das Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol®TO5/AOT auf dem nichtionischen Ast um $\delta = 0.30$ mit zunehmenden Wasseranteil eine kleinere Salzkonzentration erfordert, um Einphasengebiete im Bereich der Raumtemperatur zu erhalten. So halbiert sich der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Bedarf von $\varepsilon = 0.040$ für $\alpha = 0.80$ auf $\varepsilon = 0.021$ für $\alpha = 0.50$, während für $\alpha = 0.95$ ein $\varepsilon = 0.060$ geeignet ist. Die Einphasengebiete weiten sich mit zunehmendem α stark bis zur Temperatur-Invarianz auf. Diese verschieben sich bei konstantem α mit steigendem Salzgehalt ε zu tieferen Temperaturen. Dabei verlaufen die parallelen Phasengrenzen aufgrund der hohen Salzempfindlichkeit dieser Mikroemulsionssysteme sehr steil. Da die Prüfstandsmessungen zeitlich unmittelbar bevorstanden, konnte nicht untersucht werden, ob mit anderen Tensidmischungsverhältnissen δ größere Phasenaufweitungen erzielbar wären. Durch diese umfangreichen Charakterisierungen des Phasenverhaltens stehen für die folgenden Verbrennungsversuche einphasige, brennbare Mikroemulsionen mit Öl-zu-Wasser-Mischungsverhältnissen zwischen $\alpha = 0.50$ und 0.95 und Tensidanteilen ab $\gamma = 0.100$ zur Verfügung, welche teilweise temperaturinvariant oder zumindest hinreichend temperaturstabil sind.

2.2.2 Systematische Verbrennungsversuche mit einem modernen VW-TDI-Motor

Nachdem Diesel-Mikroemulsionen mit variierbaren Wasseranteilen entwickelt worden sind, wurden diese mit einem modernen Motor an einem Motorenprüfstand der Firma I.S.P. in Salzbergen erprobt. Dabei wurden während des ersten Messblocks Mikroemulsionen mit 9% bis 36% ($\alpha = 0.60$ bis 0.90) Wasser verbrannt, um den optimalen Wasseranteil bezogen auf Verbrauch und Schadstoff-Emissionen sowie die obere Grenze der möglichen Wasserbeimischung zu finden.

2.2.2.1 Das Messprogramm der ersten Messreihe

Die Versuche wurden mit einem VW TDI - Motor mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem durchgeführt, welcher aktuell in modernen PKW's eingebaut wird. Die Mikroemulsion wurde

aus einem separaten Kanister bei Raumtemperatur entnommen, in welchen auch der Rücklauf des nicht eingespritzten Kraftstoffes zurückgeführt wurde. Da die Rücklauf-Temperatur bis zu 95°C betragen kann, sollten Mikroemulsionen über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil einphasig sein. Entmischungen wurden allerdings trotz der bei höheren Wassergehalten kleineren Einphasengebiete nicht erwartet, da der Einspritzvorgang so schnell ist, dass keine Phasenseparation eintreten kann. Der möglicherweise eingetrübte Rücklauf sollte nach Abkühlung im Kanister wieder den klaren einphasigen Zustand erreichen. Ebenso wurde aus Zeitgründen das Modell-Mikroemulsionssystem mit dem schwefelhaltigen AOT als ionische Tensidkomponente verwendet, so dass die SO_x -Emissionen nicht berücksichtigt wurden.

Auf der Basis des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Norm-Diesel - Lutensol®TO5/AOT sollten Mikroemulsionen mit $\alpha = 0.95, 0.90, 0.80, 0.70$ und 0.60 sowie optional mit $\alpha = 0.50$ und 0.85 verbrannt werden (vergl. Abb. 20 und 21). Als Tensidkonzentration wurde für jedes Sample dieser Messreihe $\gamma = 0.10$ gewählt. Daneben sollten auch Mikroemulsionen mit $\gamma = 0.14$ und 0.20 verbrannt werden, um den Einfluss der Tensidkonzentration bei einem konstanten Wasser-Diesel-Mischungsverhältnis von $\alpha = 0.80$ auf das Verbrennungsverhalten zu untersuchen. Bei allen Mikroemulsionen wurde das gleiche Tensidmischungsverhältnis $\delta = 0.30$ eingestellt. Vor Ort wurden von jeder Sample Großansätze von ca. 20 Liter mit dem als Referenzdiesel verwendeten Normdiesel VD 100 angefertigt. Die Prüfstandsmessungen umfassten neben einem ca. 20-minütigen MVEG-Zyklus zur Bestimmung des Verbrauchs über eine Waage einen Teillastpunkt sowie zwei Volllastpunkte. Der Teillastpunkt (TL) wurde bei einer Umdrehungszahl von $n = 2500 \text{ min}^{-1}$ und einem Motorendrehmoment von $M = 75 \text{ Nm}$ und die Volllastpunkte bei $n = 1900 \text{ min}^{-1}$ (VL1) und $n = 4000 \text{ min}^{-1}$ (VL2) eingestellt. Ermittelt wurden die Abgastemperaturen, der Verbrauch, die NO_x -Werte sowie die Filter-Smoke-Number (FSN) als Maß für Ruß. Die bei den Volllastpunkten erreichten Lasten unterschieden sich mit den verschiedenen Samples nur unerheblich, so dass die einzelnen Parameter bei nahezu gleichen Leistungen miteinander vergleichbar waren. Mit jedem Sample wurde dieses Messprogramm drei Mal durchlaufen. Dabei konnte mit der verwendeten Analytik nur Werkstattqualität mit größeren Ungenauigkeiten erzielt werden [70].

2.2.2.2 Die erste Messreihe

Im Anschluss an die Referenzmessung mit dem Norm-Diesel VD 100 wurden die Mikroemulsionen beginnend mit $\alpha = 0.90$, gefolgt von $\alpha = 0.70$ auf dem Motorenprüfstand untersucht. Während der Messung mit $\alpha = 0.80$ ist ein Turbolader- und Düsenschaden aufgetreten. Nach dem Wechsel der defekten Bauteile wurde der Motor vor der Messung mit $\alpha = 0.60$ erneut mit Referenzdiesel betrieben. Aufgrund eines erneuten Turboladerschadens während der Verbrennung der Sample mit $\alpha = 0.80$ und $\gamma = 0.14$ wurde diese Messreihe

abgebrochen. Die Messergebnisse sind in Tab. 7 tabelliert und werden in Kapitel 2.2.4.3 zusammen mit den Resultaten aus der zweiten Messreihe diskutiert. Als Ursache für die Motorschäden wurden zu hohe Wasseranteile vermutet. Zudem konnte eine Entmischung bei hohen Temperaturen und als Folge daraus eine Aufkonzentration des Wassers nicht ausgeschlossen werden. Auffälligerweise nahmen die Verbrauchswerte der einzelnen Mikroemulsionen mit jedem MVEG-Zyklus kontinuierlich und außerhalb der üblichen Schwankungsbreiten zu. So muss von einer allmählichen Erhöhung des Wasseranteils während der Messungen ausgegangen werden, so dass die Verbrauchswerte des jeweils ersten Zyklusses am ehesten dem realen Verbrauch der jeweiligen Mikroemulsionen entsprechen. Als Konsequenz daraus sollten in der zweiten Messreihe Mikroemulsionen mit maximalen Wasseranteilen von 15 % eingesetzt werden, welche eine deutlich höhere Temperaturstabilität aufweisen.

2.2.3 Technische Diesel-Mikroemulsionen mit kleineren Wasseranteilen

Nach den Erfahrungen aus der ersten Messreihe bei der Firma I.S.P. sollten die Mikroemulsionen vor Fortsetzung der Prüfstands-Messreihe modifiziert werden. So sollte das AOT durch seine technische Variante Lutensit® ABO ersetzt werden, um Kosten einzusparen. Zudem erleichtert das flüssige ABO die Anfertigung der Samples. Diese Mikroemulsionen mit vollständig technischen Komponenten sollten durch die gleiche Vorgehensweise formuliert werden wie die mit reinem AOT (s. Kapitel 2.2.1).

2.2.3.1 Verwendung von technischem AOT

Zu Beginn dieser Untersuchung wurde ein neues Basissystem bei $\alpha = 0.90$ mit dem Lutensit® ABO als ionische Tensidkomponente gesucht. Das flüssige ABO beinhaltet 60 % Wirkstoff und 40 % Wasser, welches bei der Berechnung der Komponenten-Zusammensetzung berücksichtigt werden muss. Ausgehend von dem temperaturinvarianten Modell-System $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol® TO5/AOT bei $\alpha = 0.90$, $\delta = 0.333$ und $\varepsilon = 0.040$ (vergl. Abb. 20, oben links) wurde AOT gegen ABO ausgetauscht. Abb. 22 zeigt den T - γ -Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol® TO5/ABO bei konstantem $\alpha = 0.900$, $\delta = 0.335$ und $\varepsilon = 0.038$. In dieser Graphik ist die erste temperaturinvariante Mikroemulsion zu sehen, welche vollständig aus technischen Komponenten zusammengesetzt ist. Die Phasengrenzen verlaufen sehr steil, so dass der X-Punkt des Systems bei $\tilde{\gamma} = 0.094 \pm 0.001$ und $\tilde{T} = 49 \pm 10$ °C gefunden wurde. Während die PIT nur mit einer großen Ungenauigkeit ermittelbar ist, lässt sich die minimale Tensidkonzentration $\tilde{\gamma}$ sehr scharf bestimmen. So wurde bei $\gamma = 0.090$ kein Einphasengebiet gefunden, bei $\gamma = 0.100$ aber ein Weites zwischen 25.5°C und 67°C. Bei höheren γ -Werten wurde weder die untere, noch die obere Phasengrenze innerhalb des Messbereiches zwischen 1°C und 94°C detektiert. Allerdings wurde dort eine anisotrope L_α -Phase im unteren Temperaturbereich beobachtet,

welche sich bis nach $\gamma = 0.165$ erstreckt. Bei $\gamma = 0.160$ wurde keine L_α -Phase gefunden. Insgesamt betrachtet weist dieses neue Basis-System ein nichtionisches Phasenverhalten auf.

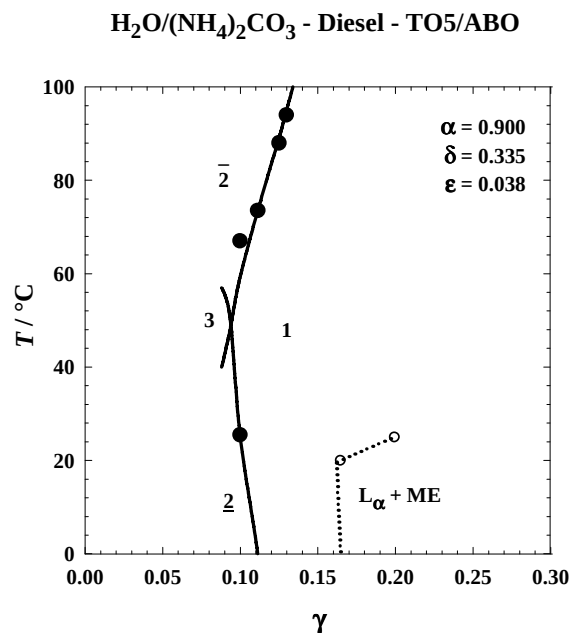


Abb. 22: Die Mikroemulsion des Systems H₂O/(NH₄)₂CO₃ - Diesel - Lutensol®TO5(C₁₃E₅)/Lutensit®ABO(AOT) mit $\alpha = 0.900$, $\delta = 0.335$ bei $\epsilon = 0.038$ besteht vollständig aus technischen Komponenten. Dieser T - γ -Schnitt zeigt ein temperaturinvariantes Einphasengebiet.

Von diesem Basissystem ausgehend wurden noch weitere T - γ -Schnitte bei konstantem $\alpha = 0.90$ und $\delta = 0.335$ mit anderen Salzkonzentrationen der wässrigen Komponente untersucht, welche in Abb. 23 neben dem System mit $\epsilon = 0.38$ (Kreise) aufgetragen wurden. Wird der Salzgehalt auf $\epsilon = 0.040$ (Rhomben) erhöht, ändert sich das Phasenverhalten nur geringfügig. Die Messpunkte der oberen Phasengrenze liegen übereinander. Die untere Phasengrenze verläuft mit diesem ϵ sowie mit $\epsilon = 0.037$ (Quadrate) so steil, dass keine Messpunkte auf dieser gefunden wurden. Dabei wird das System durch die Verringerung von ϵ etwas ineffizienter, so dass der X-Punkt des $\epsilon = 0.037$ - Systems bei $\tilde{\gamma} = 0.104 \pm 0.001$, also bei einem rund 10 % höheren γ -Wert liegt. Bei höheren γ -Werten, bei denen die L_α -Phase zu vermuten ist wurden die beiden Systeme mit $\epsilon = 0.037$ und $\epsilon = 0.040$ nicht untersucht. Zum Vergleich von technischem mit reinem AOT wurde in Abb. 23 (rechts) das Phasenverhalten der temperaturinvarianten Systeme H₂O/(NH₄)₂CO₃ - Diesel - TO5/ABO mit $\epsilon = 0.038$ (Kreise) und H₂O/(NH₄)₂CO₃ - Diesel - TO5/AOT mit $\epsilon = 0.040$ (Rhomben) jeweils bei konstant gehaltenen $\alpha = 0.90$ und $\delta = 0.335$ dargestellt. Dabei fällt auf, dass das technische ABO zu einer zu steileren Phasengrenzen und zum anderen zu ineffizienteren Systemen führt. So verschiebt sich der X-Punkt von $\tilde{\gamma} = 0.080 \pm 0.05$ mit AOT zu $\tilde{\gamma} = 0.094 \pm 0.001$ mit ABO. Aus diesem Grund sollen für Verbrennungsmessungen mit technischem AOT als ionische Tensidkomponente höhere Tensidkonzentrationen als in dem ersten Messblock gewählt werden.

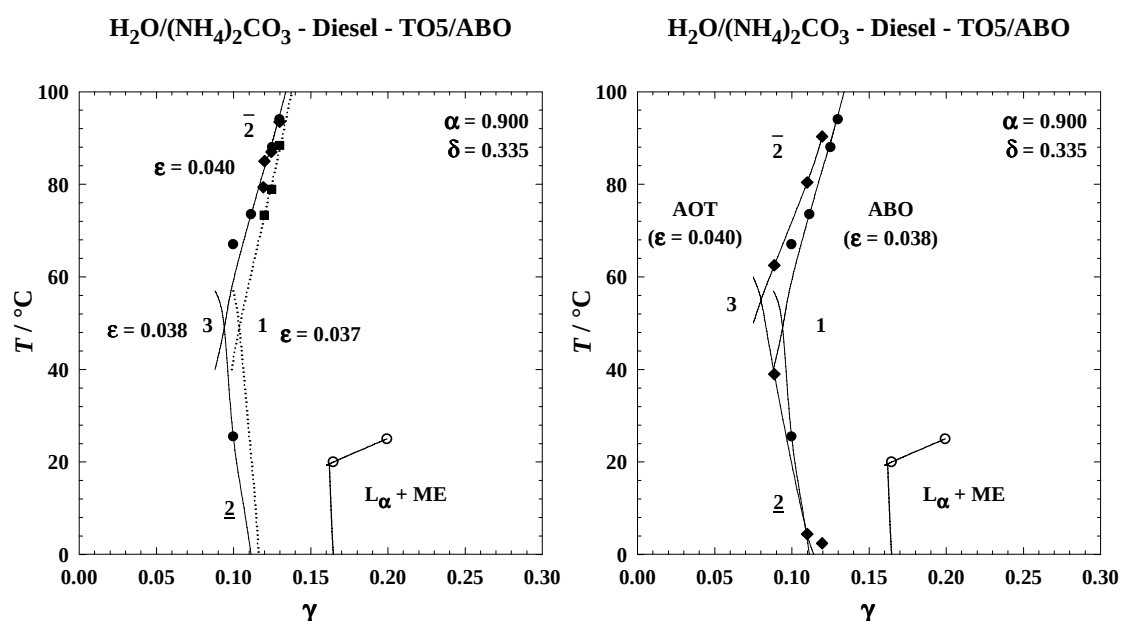


Abb. 23: Die Einphasengebiete des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/Lutensit[®]ABO(AOT) mit $\alpha = 0.900$, $\delta = 0.335$ sind links mit variierendem ϵ (Rhomben: $\epsilon = 0.040$; Kreise: $\epsilon = 0.038$; Quadrate: $\epsilon = 0.037$) und rechts im Vergleich zum entsprechenden System mit reinem AOT (Rhomben) dargestellt.

2.2.3.2 Temperaturinvariante Mikroemulsionen mit geringen Wasseranteilen

Nach der Entwicklung eines neuen Basissystems bei $\alpha = 0.90$ wurden auf dessen Grundlage Systeme mit höheren α -Werten untersucht, um Diesel-Mikroemulsionen mit kleineren Wasseranteilen zu realisieren. So wurde durch die Salz-Titration im Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - TO5/ABO mit $\alpha = 0.95$ und $\delta = 0.335$ bei einem konstanten Tensidanteil von $\gamma = 0.130$ erstaunlicher Weise festgestellt, dass Mikroemulsionen mit kleinen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Anteilen und sogar ohne Salzzugabe über den gesamten Messbereich zwischen 0°C und 94°C einphasig, also temperaturinvariant sind, wie es in Abb. 24 (rechts) zu sehen ist. Ebenso wurde eine anisotrope lamellare Phase beobachtet, welche mit zunehmendem ϵ bei höheren Temperaturen in Koexistenz mit der Mikroemulsionsphase steht. So grenzt dieser Phasenzustand das Einphasengebiet derart ein, dass dieses mit $\epsilon = 0.043$ erst oberhalb von 77.5°C zu finden ist. Bei kleineren Tensidkonzentrationen mit diesem ϵ ist das System wieder über den gesamten messbaren Temperaturbereich einphasig, wie es in Abb. 24 (links) skizziert ist. Durch weitere Erhöhungen der Salzkonzentration wird die lamellare Phase wieder zu tieferen Temperaturen verschoben. Eine Aussage über ionisches bzw. nichtionisches Phasenverhalten ist aufgrund fehlender Phasengrenzen zum Zweiphasengebiet $\underline{2}$ oder $\bar{2}$ nicht möglich. Aber das Aufsteigen des Mesophasengebietes mit zunehmendem ϵ kann als Indiz für ionisches Verhalten bewertet werden, welches bei hohen Salzkonzentrationen wieder zu einem Nichtionischen umschlägt. Unabhängig davon eignet sich bei diesem α das Mikroemulsionssystem ohne Salz am besten für Verbrennungsversuche. So wurden auch kleinere Wasseranteile mit $\alpha = 0.967$ und $\alpha = 0.975$ des Systems H_2O - Diesel - TO5/ABO mit $\delta = 0.335$ ohne Salz eingestellt. Da nur einphasige Zustände gefunden

wurden, erübrigt sich eine graphische Darstellung. Zu beachten ist aber, dass durch den Wasseranteil des Lutensit® ABO von 40 % sehr kleine Wasseranteile nur bei entsprechend kleinen Tensidanteilen möglich sind, so dass Proben bei z.B. $\alpha = 0.975$ und $\delta = 0.335$ nur bis zu einem $\gamma = 0.100$ ansetzbar sind.

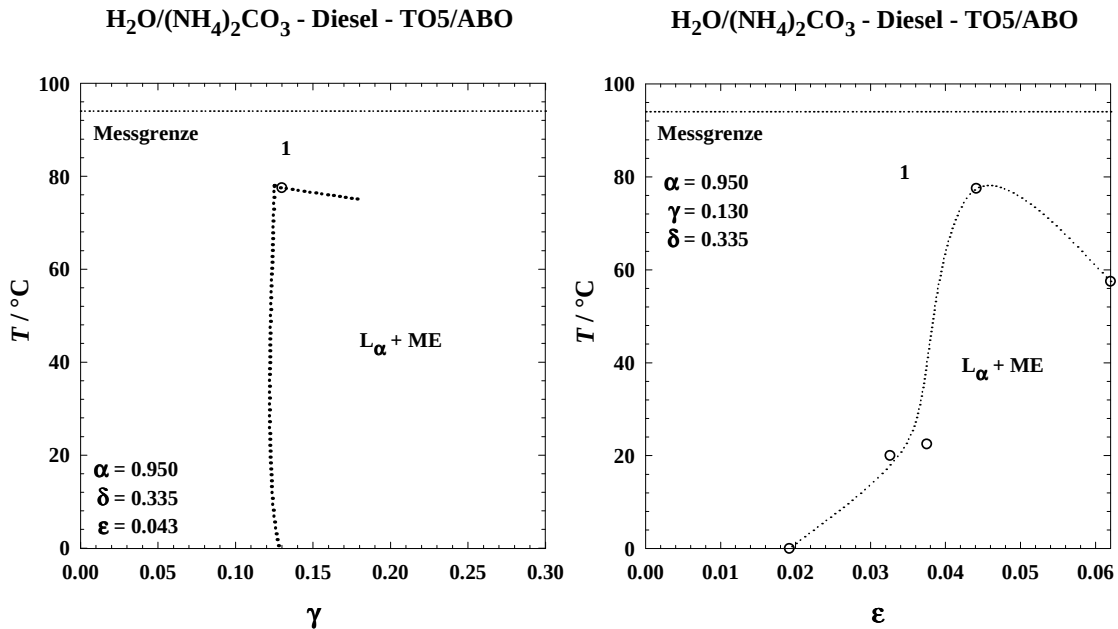


Abb. 24: Darstellung des Phasenverhaltens des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol®TO5(C_{13}E_5)/Lutensit®ABO(AOT) bei $\alpha = 0.950$ und $\delta = 0.335$ in einem T - γ -Schnitt mit konstantem $\varepsilon = 0.043$ (links) und in einem T - ε -Schnitt bei konstantem $\gamma = 0.130$ (rechts). Das große über das ganze Temperaturfenster reichende Einphasengebiet wurde bei $\gamma = 0.130$ in Abhängigkeit von der Salzkonzentration durch eine ausgedehnte lamellare Phase begrenzt.

2.2.3.3 Mikroemulsionen mit Wasseranteilen oberhalb von 10 %

Neben Mikroemulsionen mit kleineren Wasseranteilen als 10 % soll auch eine mit einem größeren bei den Motorentests verbrannt werden. Dazu wurde ein T - ε -Schnitt an dem System $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - TO5/ABO bei konstantem $\alpha = 0.85$, $\delta = 0.335$ und $\gamma = 0.130$ untersucht, welcher in Abb. 25 abgebildet ist. Dort ist anhand der steilen Phasengrenzen die starke Salzempfindlichkeit des Systems gut erkennbar. Dabei verschiebt sich das Einphasengebiet mit zunehmenden ε erwartungsgemäß zu niedrigeren Temperaturen. Gleichzeitig nimmt die Aufweitung der Phasengrenzen zu. So ist die einphasige Mikroemulsion bei $\varepsilon = 0.0296$ zwischen 38.5°C und 71.5°C über einen Bereich von 33 K stabil, während sich dieser bis $\varepsilon = 0.0341$ auf 65 K von 0.5°C bis 65°C verdoppelt. Die untere Phasengrenze führt in ein Koexistenzgebiet aus Mikroemulsions- und anisotrope, wahrscheinlich lamellare Mesophasen und verläuft steiler als die obere. Daraus folgt, dass sich beide Grenzen annähern, so dass bei $\varepsilon = 0.026$, wie in der Graphik durch eine gestrichelte Linie angedeutet, kein Einphasengebiet gefunden wurde. Für die Verbrennungsversuche wurde ein Salzgehalt von $\varepsilon = 0.0325$ gewählt, um einen optimalen Temperaturbereich des Einphasengebietes von 14.5°C bis 77°C auszunutzen. Im Vergleich zum entsprechenden

System bei $\alpha = 0.90$ wird wie bei den Systemen mit reinem AOT der Trend erkennbar, dass mit zunehmendem Wasseranteil weniger Salz erforderlich ist, wobei sich die Phasengrenzen des Einphasengebietes mit zunehmendem α stärker aufweiten.

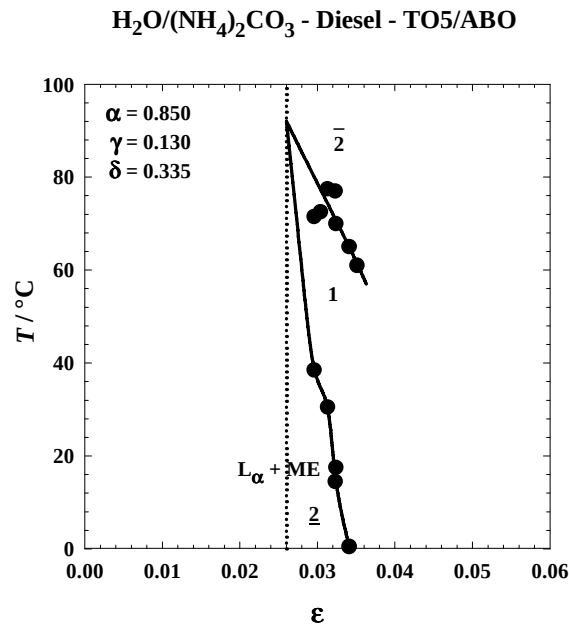


Abb. 25: Der T - ϵ -Schnitt einer $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/Lutensit[®]ABO(AOT) - Mikroemulsion mit $\alpha = 0.850$, $\delta = 0.335$ und $\gamma = 0.130$ zeigt die empfindliche Abhängigkeit der Temperaturlage des Einphasengebietes von der Salzkonzentration.

2.2.3.4 Auswirkung verschiedener Elektrolyte auf das Phasenverhalten

Um den Einfluss des brennbaren Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ auf die Verbrennungseigenschaften von Mikroemulsionen zu untersuchen, wurden in einer weiteren Messreihe verschiedene Elektrolyte im System H_2O /Elektrolyt - Diesel - Lutensol[®]TO5/ABO bei $\alpha = 0.900$ und $\delta = 0.335$ eingesetzt. Dabei wurde neben NaCl, von welchem keine signifikante Änderung der Verbrennungsparameter erwartet wird, ein weiteres brennbares Salz, das Ammoniumacetat in den Mikroemulsionen eingesetzt. Das Phasenverhalten wurde wieder durch Salz-Titrations bei einem konstanten Tensidmassenbruch von $\gamma = 0.130$ untersucht. So zeigt Abb. 26 den T - ϵ -Schnitt dieser Systeme mit drei verschiedenen Salzen. Wie zu sehen ist, wird das Einphasengebiet mit steigender Konzentration aller verwendeter Elektrolyte zu tieferen Temperaturen verschoben. Dabei befindet sich das aufgeweitete Einphasengebiet des Systems mit NaCl (Kreise) bei deutlich kleineren, in etwa auf die Hälfte reduzierten ϵ -Werten als mit Ammoniumcarbonat (Quadrate). Daraus lässt sich für NaCl eine deutlich stärkere Hydratwasserkonkurrenz zwischen Elektrolyt und Tensidköpfen ableiten als für Ammoniumcarbonat. Zudem verläuft die obere Phasengrenze mit NaCl steiler. Im Gegensatz zu Ammoniumcarbonat wird das Einphasengebiet mit NaCl bei tieferen Temperaturen durch eine anisotrope lamellare Phase begrenzt, so dass das Einphasengebiet nur 60 bis 70 K breit ist.

H₂O/Elektrolyt - Diesel - TO5/ABO

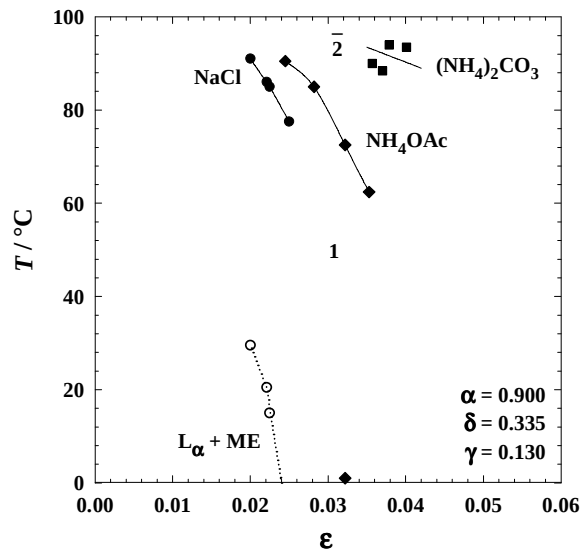


Abb. 26: Das Phasenverhalten in Abhängigkeit der Salzkonzentration mit verschiedenen Salzen der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{Elektrolyt} - \text{Diesel} - \text{Lutensol}^\text{®}\text{TO5}(\text{C}_{13}\text{E}_5)/\text{Lutensit}^\text{®}\text{ABO}(\text{AOT})$ bei $\alpha = 0.900$, $\delta = 0.335$ und $\gamma = 0.130$ weist für NH_4Ac (Rhomben) bei deutlich kleineren ε -Werten als für $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Quadrate) große Einphasengebiete auf. Mit NaCl (Kreise) wird dieses durch eine L_α -Phase eingeschränkt.

Wird Ammoniumacetat (Rhomben) verwendet, wird ebenso weniger als Ammoniumcarbonat aber etwas mehr als NaCl benötigt, um stark aufgeweitete Einphasengebiete zu erzeugen. Während mit NaCl ein $\varepsilon = 0.020$ für einphasige Mikroemulsionen zwischen 30°C und 90°C ausreicht, wird mit Ammoniumacetat ein $\varepsilon = 0.025$, also 25 % mehr gebraucht, um ein Einphasengebiet bis 90°C ohne untere Phasengrenze im Messbereich zu erhalten. Das gleiche Phasenverhalten wird mit Ammoniumcarbonat erst ab $\varepsilon = 0.036$ erreicht. Somit stellt das Ammoniumacetat als brennbares Salz eine gute Alternative zum Ammoniumcarbonat dar. Es ist chemisch stabiler, einfacher aus Essigsäure und Ammoniak darstellbar, wird in geringeren Mengen benötigt und besitzt als Acetat einen höheren Brennwert. Somit wird dieses Salz in folgenden Untersuchungen zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen eine stärkere Beachtung finden.

2.2.4 Verbrennung von Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen

Mit den modifizierten, temperaturinvarianten Diesel-Mikroemulsionen wurden erneute Verbrennungsexperimente mit dem gleichen VW TDI Motor aus dem ersten Messblock bei I.S.P. durchgeführt. Dabei wurde das Spektrum kleiner Wasseranteile zwischen 0 % und 9 % untersucht. Die Ergebnisse dieser Prüfstandsmessungen werden zusammen mit den brauchbaren aus der ersten Messreihe vorgestellt.

2.2.4.1 Das Messprogramm der 2. Messreihe

Die Verbrennungsversuche wurden an demselben Motorenprüfstand unter den gleichen Bedingungen mit den identischen Messzyklen durchgeführt wie die erste Messreihe. Die Anforderungen an die Mikroemulsionen wurden für den zweiten Messblock erhöht. So sollte der Wasseranteil nicht größer als 15 % sein und die Einphasengebiet über einen hohen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis möglichst über 90°C reichen. Aus diesem Grund wurde für die Mikroemulsionen des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Norm-Diesel - Lutensol®TO5/Lutensit®ABO mit $\gamma = 0.13$ eine etwas größere Tensidkonzentration bei einem konstant gehaltenen Tensidmischungsverhältnis von $\delta = 0.335$ gewählt, zumal das verwendete technische AOT etwas ineffizienter als das reine ist. Geplant waren Messungen mit Wasseranteilen von $\alpha = 0.85, 0.90, 0.95, 0.967$ und 0.975 (vergl. Abb. 22, 24 und 25), wobei letztere Probe ein abweichendes γ von 0.10 besaß. Daneben sollte der Tensidanteil bei $\alpha = 0.90$ mit $\gamma = 0.16$ und 0.20 variiert werden. Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektrolyte auf die Verbrennungseigenschaften sollte bei $\alpha = 0.90$ und $\gamma = 0.13$ statt Ammoniumcarbonat auch Natriumchlorid und Ammoniumacetat (vergl. Abb. 26) sowie eine Mischung aus NaCl und Harnstoff eingesetzt werden. Als zweite Referenzprobe neben dem Norm-Diesel VD 100 stand eine wasserfreie Mischung aus Diesel und Lutensol®TO5 mit einem entsprechenden Anteil des nichtionischen Tensids von $\gamma = 0.10$ zur Verfügung.

2.2.4.2 Verlauf der 2. Messreihe

Wie bei den ersten Messungen wurde mit der Referenzmessung mit reinem Diesel begonnen. Anschließend wurde die erste Mikroemulsion mit $\alpha = 0.95$ getestet. Mit $\alpha = 0.90$ trat widererwartend ein erneuter Turboladerschaden auf, obwohl der Wasseranteil nur 8.7 % betrug und die Mikroemulsion temperaturinvariant einphasig war. Nach dem Turboladerwechsel wurden nur noch Samples mit kleineren Wasseranteilen als $\alpha = 0.95$ in diesem Motor verbrannt. So wurde zunächst die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.967$ und anschließend die Diesel/TO5-Mischung mit $\gamma = 0.10$ eingesetzt. Während der Messung mit $\alpha = 0.975$ und $\gamma = 0.10$, also mit dem kleinsten Wassergehalt von 2.25 % wurde diese Messreihe aufgrund eines zweiten Turboladerdefektes abgebrochen. Der Turbolader wurde geöffnet und untersucht. Wie auf dem Bild in Abb. 27 zu erkennen ist, wurden die feinmechanischen Klappen des Turboladers durch eine weiß-graue Ablagerung verklebt. Eine Analyse der Ablagerung ergab als Hauptbestandteile Aluminiumsulfat und Kohlenstoff.

Somit war nicht der Wasseranteil oder die Temperaturempfindlichkeit der Mikroemulsion die Ursache für die Schäden, sondern das als ionisches Tensid eingesetzte AOT, welches als einzige Komponente für die Freisetzung von Sulfat in Frage kommt. Offensichtlich reagierte die im AOT enthaltene SO_3 -Gruppe mit sechswertigem Schwefel unter den extremen Verbrennungsbedingungen mit Bestandteilen des Motors, welche sich als Sulfate in einer Art Transportreaktion bei niedrigeren Temperaturen auf dem Turbolader absetzten. Dieses Ergebnis ist zwar bedauerlich, aber für die weitere Entwicklung hilfreich, da das AOT dieses Modell-Mikroemulsionssystem ohnehin gegen ein schwefelfreies ionisches Amphiphil ersetzt werden soll.

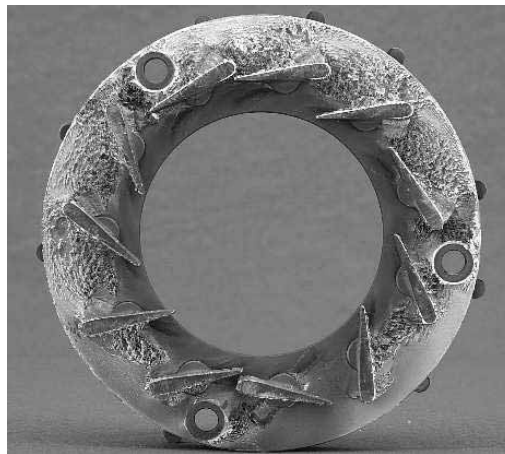


Abb. 27: Der Einsatz des Tensids AOT mit einer SO_3 -Gruppe führte zu Aluminiumsulfathaltigen Ablagerungen in der feinen Turbolader-Mechanik.

2.2.4.3 Die Ergebnisse beider Messreihen

Aufgrund der Tatsache, dass auch kurz vor den Ausfällen des Turboladers kein Motorenbetrieb unter Vergleichsbedingungen garantiert war, stehen auch die Ergebnisse mit den Samples, bei denen die Messungen nicht abgebrochen wurden, unter einem Vorbehalt. Dieses gilt insbesondere für den nicht reproduzierbaren Kraftstoffverbrauch während der MVEG-Zyklen, welcher mit jedem Zyklus deutlich anstieg. Als Beispiel für den Verlauf eines MVEG-Zyklusses wird eine Messung mit Referenzdiesel aus der ersten Messreihe in Abb. 28 gezeigt. In Abhängigkeit des Zeitverlaufes wird die Geschwindigkeit des MVEG-Zyklus grau hinterlegt dargestellt. Der jeweiligen Geschwindigkeit folgend ist die Abgastemperatur mit der oberen Kurve aufgetragen, welche mit zunehmender Geschwindigkeit bis zu maximal 120 kmh^{-1} im Überlandteil des Zyklusses (Vergl. Kap. 6.1.2.3) auf bis zu 380°C ansteigt. Die dick eingezeichnete Kurve stellt den typischen Verlauf der Zunahme des Gesamtkraftstoffverbrauchs dar, welcher in der Größenordnung von 800 g für einen vollständigen Zyklus liegt.

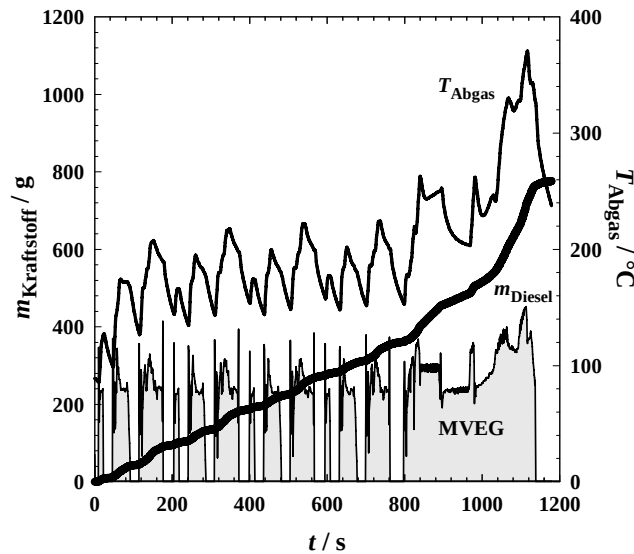


Abb. 28 : Kraftstoffverbrauch und Abgastemperatur während eines MVEG-Zyklus am Beispiel einer Referenzdiesel-Messung. Im MVEG-Zyklus wird durch verschiedene Geschwindigkeits-Sequenzen zwischen 0 und 120 kmh⁻¹ ein europäisch genormter Durchschnitt mit Stadt- und Überland-Zyklen simuliert.

Die Ergebnisse im Voll- und Teillastbetrieb wurden im Vergleich zu den Zyklen schnell ermittelt und innerhalb großzügiger Fehlergrenzen reproduziert. So wurden die Messergebnisse aus beiden Messreihen ausgewertet, in Tab. 7 zusammengefasst und im Folgenden gemeinsam diskutiert. Dabei unterscheiden sich die Samples beider Messreihen neben dem Wasseranteil auch in der Tensidmischung und in dessen Anteil in vernachlässigbar kleinem Umfang. Während die Proben mit $\alpha \leq 0.90$ reines AOT mit einem Anteil von $\delta = 0.300$ an den 10% Tensidmischungen beinhalteten, wurden bei den Mikroemulsionen mit $\alpha \geq 0.087$ technischem Lutensit[®] ABO mit einem $\delta = 0.335$ am Gesamttensid von 13 % eingesetzt. Da sich die Referenzproben beider Messreihen unterschieden, war es zum besseren Vergleich der Ergebnisse teilweise erforderlich, die Werte der ersten Messreihe auf die der zweiten anzupassen. Somit sind die jeweiligen Verbrennungsparameter in Abhängigkeit des Wasseranteils W_A der Kraftstoffe für die verschiedenen Betriebspunkte des Motors darstellbar. In den Graphiken befinden sich die Messwerte für den Referenzdiesel dementsprechend bei $W_A = 0$. Dort werden auch die Werte der Diesel-Lutensol[®] TO5-Mischung durch hohle Quadrate dargestellt.

Die Abgas-Temperaturen

Um Hinweise auf die Verbrennungstemperaturen zu erhalten, wurden die Temperaturen des Abgases gemessen. Abb. 29 zeigt die Entwicklung der Abgastemperaturen in Abhängigkeit des Wasseranteils für beide Volllastpunkte und Abb. 30 die für den Teillastpunkt. In Allen Fällen wurde eine deutliche lineare Temperaturabsenkung mit zunehmendem Wasseranteil beobachtet. Dabei fällt die Abgastemperatur bei den Volllastpunkten um ca. 5 K pro Prozentpunkt Wasser. Nach diesem Trend nimmt die Temperatur am VL1 mit $n = 1900 \text{ min}^{-1}$ von 577°C mit dem Referenzdiesel über 495°C mit 9 % Wasser auf 339°C mit 36 % Wasser um insgesamt über 200 K ab. Auch durch die wasserfreie Referenzprobe aus Diesel mit 10 % Lutensol[®]TO5 sinkt die Abgastemperatur im Vergleich zum reinen Diesel um ca. 20 K auf 525°C ab, liegt aber über denen der wasserhaltigen Kraftstoffe.

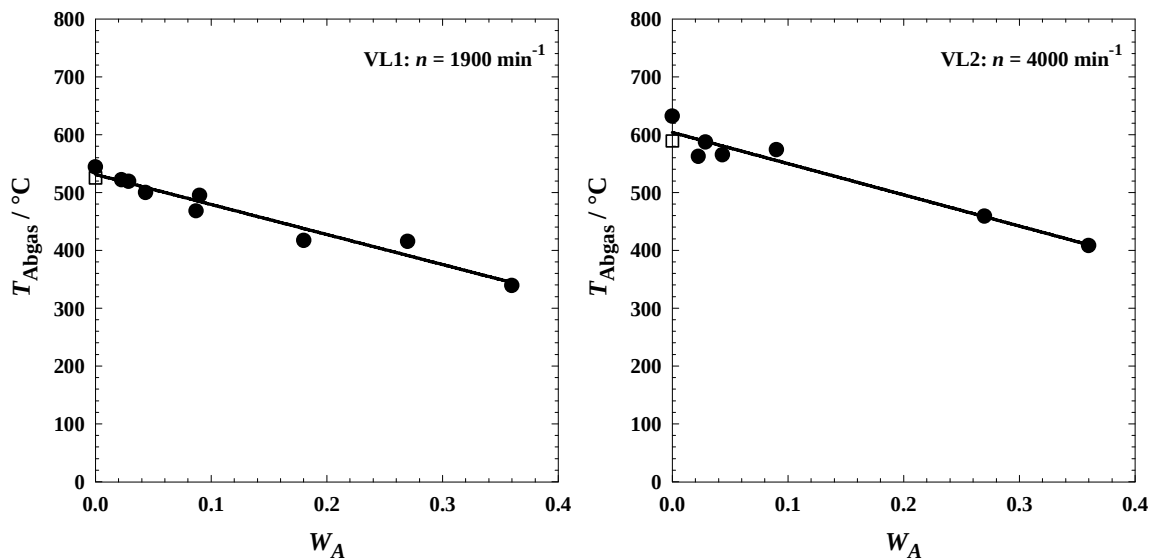


Abb. 29: Die Abgastemperatur sinkt im Volllastbetrieb sowohl bei $n = 1900 \text{ min}^{-1}$ (VL1) als auch bei $n = 4000 \text{ min}^{-1}$ (VL2) nahezu linear mit zunehmendem Wasseranteil W_A der Mikroemulsionen des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - $\text{C}_{13}\text{E}_5/\text{AOT}$. Auch durch die Beimischung von 10 % Lutensol[®]TO5 (C_{13}E_5) ohne Wasserzusatz (hohles Quadrat) führt schon zu einer geringfügigen Absenkung der Abgastemperatur.

Durch die Erhöhung der Drehzahl mit dem VL2 auf $n = 4000 \text{ min}^{-1}$ erhöht sich die Abgastemperatur bei der Verbrennung von reinem Diesel um ca. 90 K auf 632°C , welche mit 9 % Wasser auf 574°C und mit 36 % auf 408°C , also ebenfalls um über 200 K gesenkt wird. Dabei führt auch hier die Diesel-Tensid-Mischung zu einer Erniedrigung von 40 K auf 589°C . Während sich die Referenz-Temperaturen beider Messblöcke bei den Volllasten nur geringfügig um maximal 5 K unterschieden, lag die der ersten Messreihe bei der Teillast um 14 K höher, so dass die Werte dieser Messreihe um diese Differenz reduziert wurden, um sie mit denen der zweiten Messreihe vergleichen zu können. Wie in Abb. 30 zu erkennen ist, liegen die Abgastemperaturen deutlich tiefer als bei den Volllasten. So liegt diese mit dem Norm-Diesel bei 309°C , mit 9 % Wasser bei 301°C und mit 36 % nur ca. 60 K tiefer bei

252°C. Daraus ergibt sich ein Abnahme-Trend von ca. 2 K je Prozentpunkt Wasser für diesen Teillastpunkt, wobei die Effekte bei kleinen Wasseranteilen eher geringer sind.

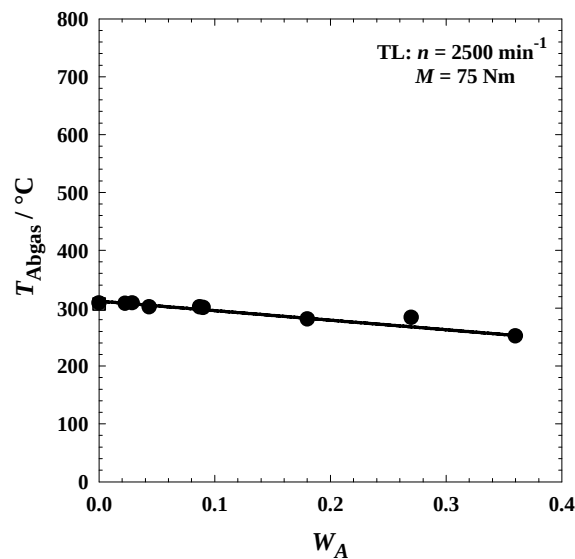


Abb. 30: Die Abgastemperatur nimmt auch im Teillastbetrieb (TL) bei $n = 2500 \text{ min}^{-1}$ und $M = 75 \text{ Nm}$ mit zunehmendem Wasseranteil W_A der Mikroemulsionen ab.

Kraftstoffverbrauch im MVEG-Zyklus und Teillastbetrieb

Um den Durchschnittsverbrauch zu ermitteln, wurde der Motor in Anlehnung an den europäischen Normzyklus betrieben, wobei der Treibstoffverbrauch zeitaufgelöst mit Hilfe einer Waage bestimmt wurde. In Abb. 31 (links) wurde exemplarisch der Treibstoffverbrauch über den gesamten Zyklus für eine Mikroemulsion mit $\alpha = 0.90$ (erster Durchlauf) im Vergleich zum Referenzdiesel aufgetragen. Wie zu sehen ist, ist der Gesamtverbrauch mit der Mikroemulsion höher. Wird aber der nicht brennbare Wasseranteil berücksichtigt, nimmt der Verbrauch der Kohlenwasserstoffe um 50 g bzw. um 6.5 % ab. Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten waren die Ergebnisse der einzelnen Zyklen nicht reproduzierbar. Dabei wurde die Leistung des Turboladers zunehmend eingeschränkt, so dass der Verbrauch offensichtlich mit jedem Durchlauf anstieg. Deshalb entsprechen die Werte der jeweils ersten Zyklen am ehesten den realen Verbräuchen der Mikroemulsionen, so dass nur diese für die weitere Auswertung herangezogen wurden. Dennoch geben diese stark Fehler behafteten Werte maximal ungefähre Trends wieder. Für die Mikroemulsionen mit 8.7 %, 18 % und 36 % konnten keine verwertbaren Ergebnisse ermittelt werden.

Für die verbleibenden Mikroemulsionen wurde der jeweils gesamte Verbrauch eines Zyklusses in Abhängigkeit des Wassergehaltes W_A dargestellt (Abb. 31, rechts). Da die jeweils gemittelten Ergebnisse der Referenzmessungen beider Messblöcke um den Faktor 1.026 voneinander abwichen, wurden die Ergebnisse der ersten Messreihe mit diesem Faktor auf die der Zweiten angepasst. Wie zu erwarten war, nimmt die Gesamtmenge an benötigtem

Treibstoff (Kreise) mit steigendem Wasseranteil der Mikroemulsion zu, während nach Berücksichtigung des Wassers der Verbrauch der Kohlenwasserstoffe (Sterne) nahezu linear reduziert wird. So wurde durch die Mikroemulsionen mit $\alpha = 0.90$ und 0.70 eine Verbrauchsminderung von bis zu 7 % gegenüber reinem Diesel beobachtet.

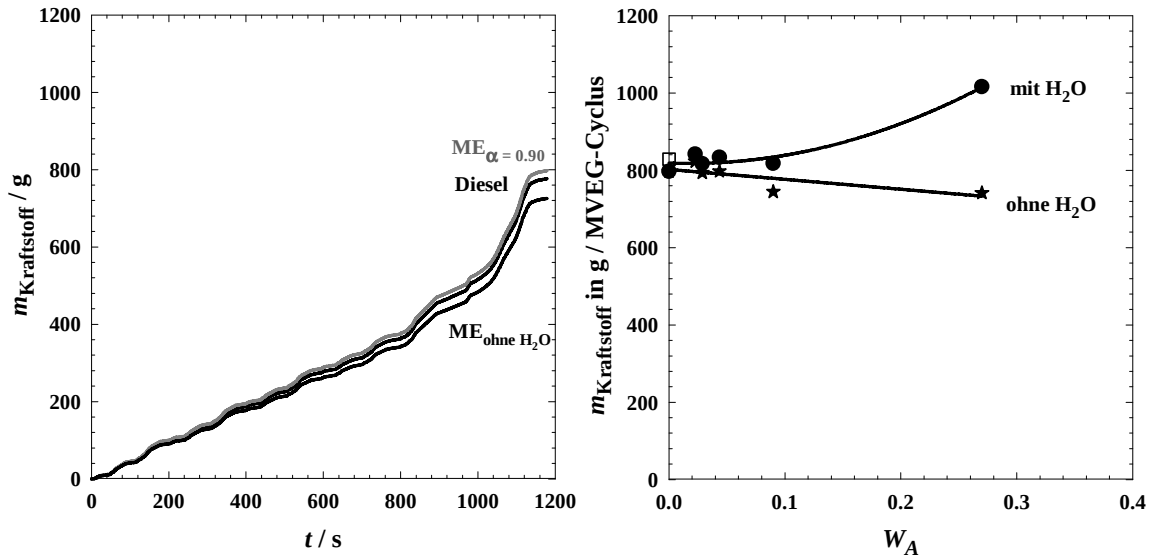


Abb. 31: Links wird der Kraftstoffverbrauch einer $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - $\text{C}_{13}\text{E}_5/\text{AOT}$ Mikroemulsion mit $\alpha = 0.90$ im Vergleich zum Referenzdiesel mit und ohne Berücksichtigung des Wasseranteils im Verlauf des MVEG-Zyklus dargestellt. Rechts werden die Endwerte der Zyklen in Abhängigkeit des Wasseranteils W_A aufgetragen.

Der Verbrauch der Diesel-Lutensol[®]TO5-Mischung ließ sich reproduzierbar ermitteln. Der mittlere Verbrauch ist mit 829 g 4 % größer als der des Referenzdiesels mit 797 g. Aus dieser Differenz lässt sich ein verminderter Brennwert von 60 % des TO5 im Vergleich zum Diesel errechnen, wodurch auch eine theoretische Abschätzung auf Grundlage der Strukturformel bestätigt wird. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint die Reduzierung durch die wasserhaltigen Mikroemulsionen, welche u.a. die gleichen Tenside beinhalten, insbesondere mit kleinen Wasseranteilen noch größer. Eine Berücksichtigung des Brennwertes der Tenside erscheint an dieser Stelle jedoch nicht aussagekräftig, da die Unsicherheit dieser Daten höher zu bewerten ist. In einer weiteren Auftragung werden in Abb. 32 die ebenso gemessenen Verbrauchswerte im Teillastbetrieb gezeigt. Während hier der Gesamtverbrauch mit steigendem W_A linear zunimmt, bleibt die benötigte Menge der um den Wasseranteil korrigierten Mikroemulsionen gegenüber dem Norm-Diesel nahezu konstant.

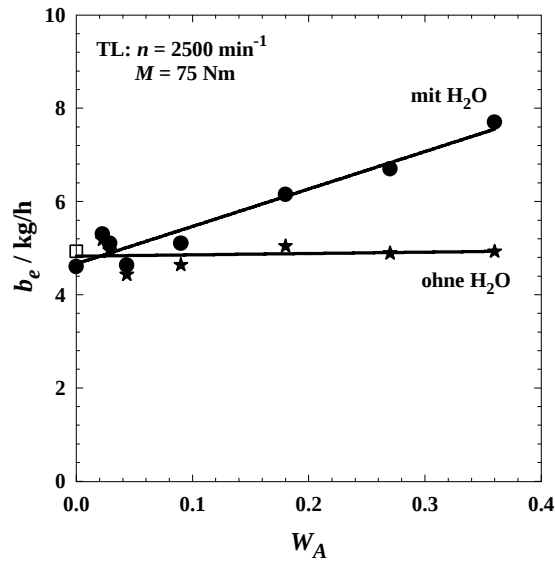


Abb. 32: Der spezifische Kraftstoffverbrauch b_e bleibt beim Teillastpunkt (TL) bei $n = 2500 \text{ min}^{-1}$ und $M = 75 \text{ Nm}$ nach Berücksichtigung des Wasseranteils für verschiedene W_A konstant.

NO_x-Emissionen im Voll- und Teillastbetrieb

Die Emissionen von NO_x wurden mit einer relativ ungenauen Werkstattanalytik bestimmt. Anhand der Auftragung der gemittelten Werte gegen den Wasseranteil der Mikroemulsionen für beide Volllastpunkte (Abb. 33) ist aber der deutliche Trend zu erkennen, dass diese Emissionen mit steigendem Wassergehalt, also mit sinkender Abgastemperatur nahezu linear reduziert werden. So nehmen diese je Prozentpunkt Wasser um ca. 15 ppm, also um 1 - 1.5 % ab. Dabei sinken die NO_x-Werte beim VL1 ($n = 1900 \text{ min}^{-1}$) von 1200 ppm mit Diesel um bis zu 40 % auf 700 ppm mit $W_A = 0.36$. Beim VL2 ($n = 4000 \text{ min}^{-1}$) halbieren sich diese sogar von 1200 ppm auf 600 ppm. Etwas geringer fällt die Reduzierung beim Teillastpunkt aus. Hier wurden für reinen Diesel ein sehr niedriger Wert von 258 ppm gefunden, welcher ebenfalls mit einem linearen Trend um bis zu 25 % auf 194 ppm mit $W_A = 0.36$ sinkt. Durch die Diesel-Tensid-Mischung wurde bei allen Messungen eine leichte um bis zu 6 % erhöhte NO_x-Entwicklung beobachtet.

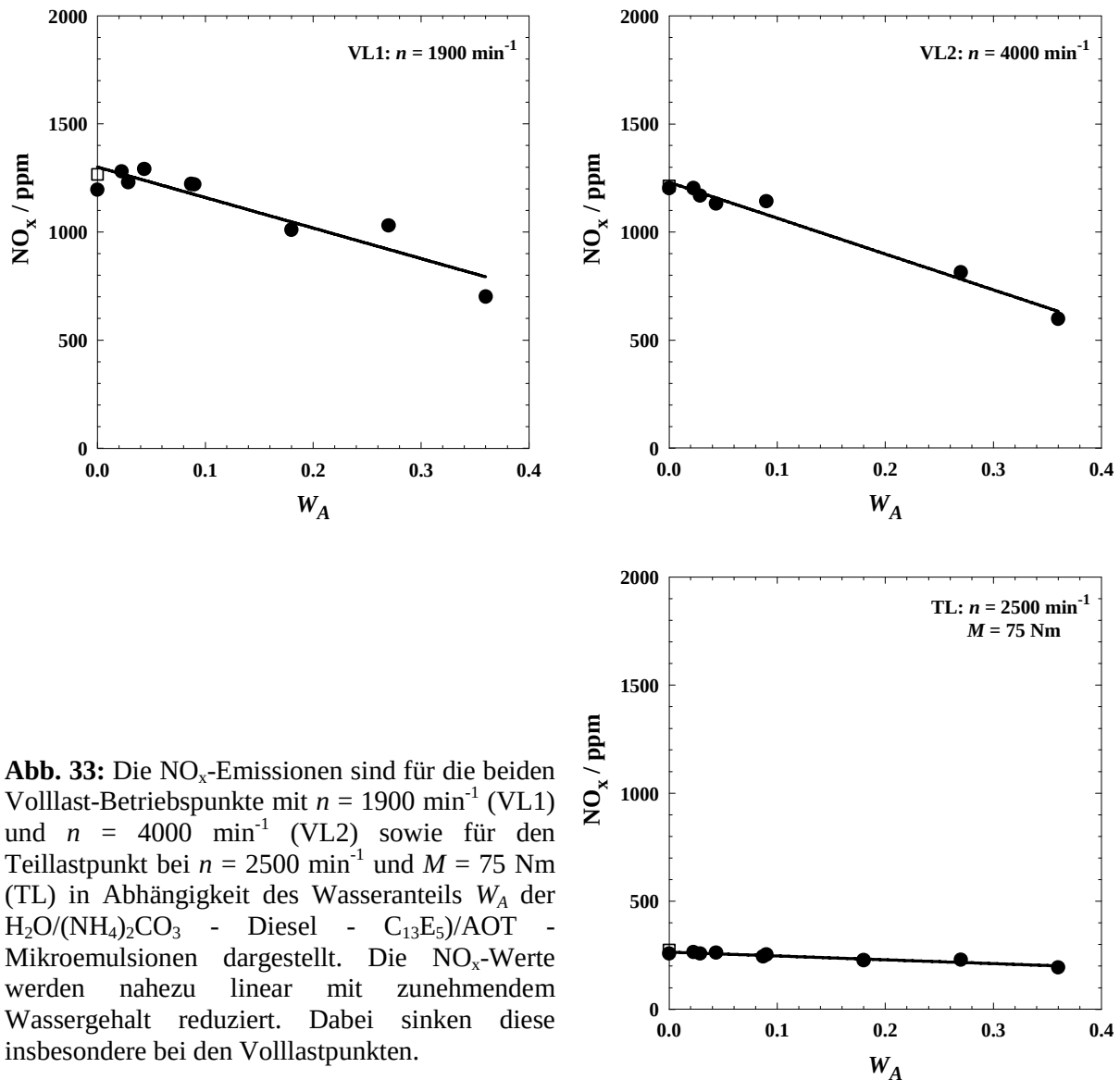


Abb. 33: Die NO_x -Emissionen sind für die beiden Volllast-Betriebspunkte mit $n = 1900 \text{ min}^{-1}$ (VL1) und $n = 4000 \text{ min}^{-1}$ (VL2) sowie für den Teillastpunkt bei $n = 2500 \text{ min}^{-1}$ und $M = 75 \text{ Nm}$ (TL) in Abhängigkeit des Wasseranteils W_A der $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - C_{13}E_5 /AOT - Mikroemulsionen dargestellt. Die NO_x -Werte werden nahezu linear mit zunehmendem Wassergehalt reduziert. Dabei sinken diese insbesondere bei den Volllastpunkten.

Ruß-Emissionen im Voll- und Teillastbetrieb

Neben NO_x wurde die FSN als Maß für die Ruß-Emissionen ebenfalls mit Werkstattgenauigkeit gemessen. Analog zu den NO_x -Werten werden diese für beide Volllastpunkte in Abb. 34 dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass die Ruß-Werte schon mit kleinen Wasseranteilen drastisch abfallen, so dass diese ab 18 % Wasser unterhalb der Messgrenze nahe bei Null liegen. Dabei nimmt die FSN am VL1 von 1.9 mit reinem Diesel um 60 %, also um mehr als die Hälfte ab, wenn die Mikroemulsion nur 2.25 % Wasser beinhaltet. Mit 4.35 % sinkt die FSN um 80 % auf 0.4. Auch am VL2 wird der Ruß-Wert schon mit 2.9 % Wasser von 2.1 auf 0.6 und mit 9 % auf 0.4 reduziert, was einer Abnahme von 70 % bzw. von 80 % entspricht. Mit höheren Wasseranteilen wird bei beiden Volllasten nahezu kein Ruß mehr ausgestoßen. Anzumerken ist, dass auch der Zusatz von 10 % Lutensol[®]TO5 beim VL2 schon zu einer merkbaren Verminderung der FSN von 30 % auf 1.4 führt. Im Teillastbetrieb sind alle Ruß-Werte sehr klein. Dennoch ist eine Absenkung mit

zunehmenden Wasseranteilen erkennbar. Wie bei dem ersten Verbrennungsversuch in Duisburg (Vergl. Kap. 2.1.2) wurden NO_x und Ruß gleichzeitig reduziert, wobei der Ruß-Ausstoß bei diesen Messungen erheblich stärker, fast vollständig unterdrückt wurde.

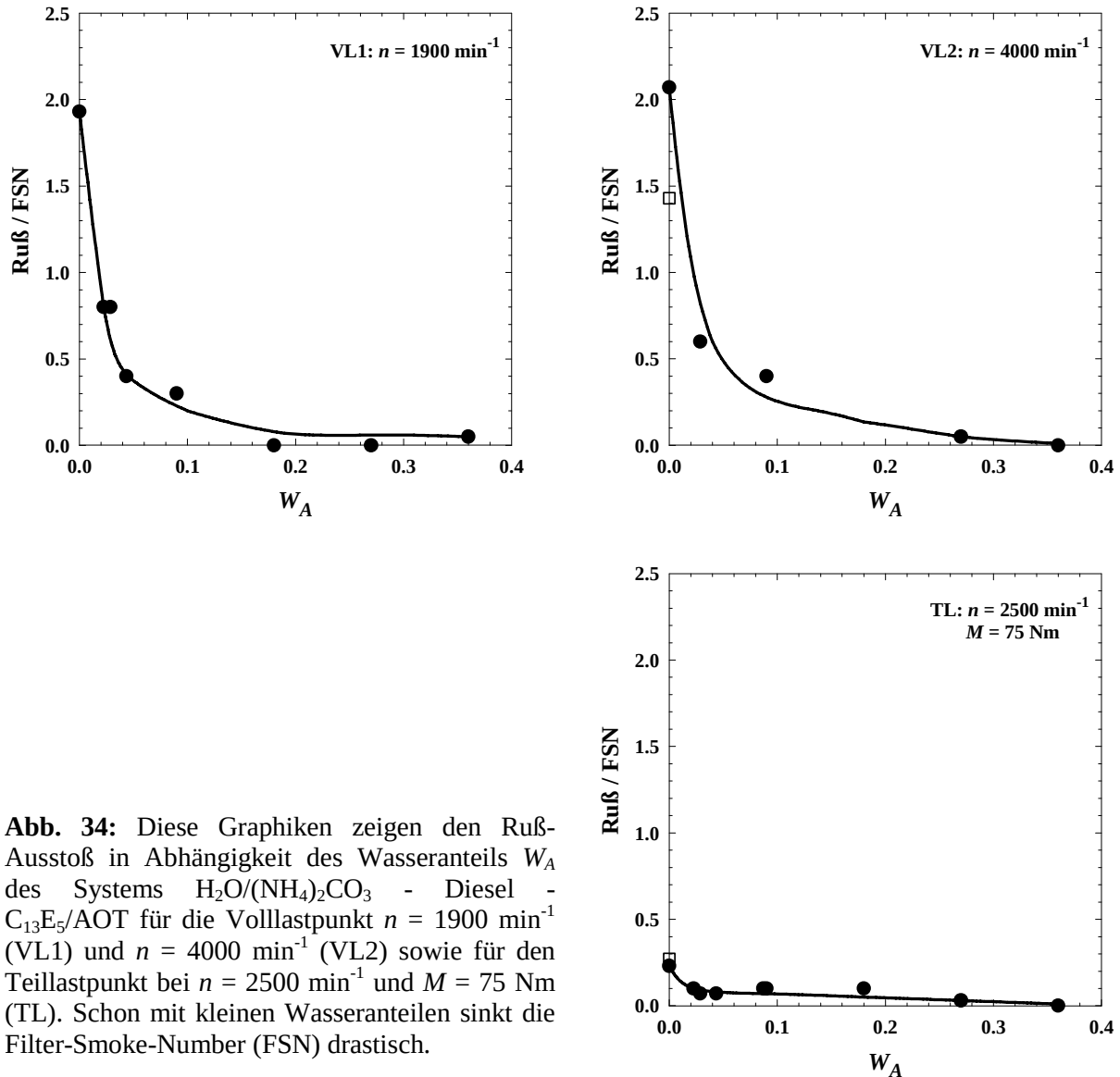


Abb. 34: Diese Graphiken zeigen den Ruß-Ausstoß in Abhängigkeit des Wasseranteils W_A des Systems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - $\text{C}_{13}\text{E}_5/\text{AOT}$ für die Volllastpunkt $n = 1900 \text{ min}^{-1}$ (VL1) und $n = 4000 \text{ min}^{-1}$ (VL2) sowie für den Teillastpunkt bei $n = 2500 \text{ min}^{-1}$ und $M = 75 \text{ Nm}$ (TL). Schon mit kleinen Wasseranteilen sinkt die Filter-Smoke-Number (FSN) drastisch.

2.2.5 Zwischenbilanz

Auf Grundlage des Basissystems $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - $\text{C}_{13}\text{E}_5/\text{AOT}$ wurden zunächst mit reinem AOT und mit dem Norm-Diesel VD 100 Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen zwischen $\alpha = 0.95$ und 0.50 entwickelt, welche hinreichend temperaturstabile Einphasengebiete besitzen. Ab $\alpha \geq 0.90$ waren diese sogar temperaturinvariant. Dazu sind mit zunehmendem Wassergehalt kleinere Salzkonzentrationen im Wasser ϵ erforderlich. Das nichtionische Phasenverhalten der salzempfindlichen Mikroemulsionen wird mit steigendem ϵ zu tieferen Temperaturen verschoben. Diese Mikroemulsionen, wurden in dem ersten Messblock an einem Motorenprüfstand bei I.S.P. mit einem modernen Motor getestet. Vor der

zweiten Prüfstandsmessreihe mit Mikroemulsionen mit kleineren Wasseranteilen wurden diese mit Hilfe weiterer Untersuchungen des Phasenverhaltens verbessert. So wurden temperaturinvariante Mikroemulsionen mit $\alpha = 0.975$ bis 0.85 eingestellt, in welchen technisches AOT eingesetzt wurde. Dabei wurde das Auftreten anisotroper lamellarer Phasen beobachtet. Daneben wurden verschiedene Elektrolyte als Wasserzusätze untersucht.

Da vor den Verbrennungsversuchen nur eine sehr kurze Entwicklungszeit zur Verfügung stand, wurde das schwefelhaltige AOT des Model-Mikroemulsions-Systems noch nicht gegen ein umweltfreundliches ionisches Tensid ausgetauscht. Dieses AOT verursachte in beiden Messblöcken Turboladerschäden, welche auch die Qualität der Messergebnisse beeinträchtigten. Dennoch ergaben diese Experimente aussagekräftige Trends. So nimmt die Abgastemperatur als relatives Maß für die Verbrennungstemperatur mit zunehmendem Wasseranteil stark ab. Im Volllastbetrieb wurde Absenkungen von 5 K je Prozentpunkt Wasser in der Mikroemulsion ermittelt. Während der Treibstoffgesamt-Verbrauch über einen MVEG-Zyklus mit zunehmendem Wassergehalt ansteigt, scheint der Verbrauch der brennbaren Komponenten der Mikroemulsionen ohne Wasser mit steigendem Wasseranteil abzunehmen, so dass Einsparungen bis zu 7% möglich sind. Neben dem Verbrauch waren die Schadstoff-Emissionen von besonderem Interesse. So wird NO_x mit zunehmendem Wasseranteil um ca. 15 ppm , bzw. um $1 - 1.5\%$ je Wasserprozentpunkt reduziert, wobei Minderungen um bis zu 50% beobachtet wurden. Besonders hervorzuheben ist die drastische Abnahme des messbaren Ruß-Ausstoßes um über 95% bis unter die Messgrenze. Dabei wurden die Ruß-Werte schon mit kleinen Wasseranteilen erheblich gesenkt. Diese Messungen bestätigen also das Durchbrechen des NO_x - Ruß - Trade-Off's durch wasserhaltige Mikroemulsionen aus dem ersten Verbrennungsversuch. Insbesondere diese Tatsache und die Möglichkeit, Ruß im erheblichen Umfang zu reduzieren, stellen eine gute Voraussetzung für die weiteren Untersuchungen dar. Dazu soll vor den nächsten Verbrennungsversuchen im folgenden Entwicklungsschritt das AOT der Tensidmischung durch umweltfreundliche und motorverträgliche Amphiphile ersetzt werden.

2.3 Umweltfreundliche Tenside

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass schon Mikroemulsionen mit einem für die Verbrennung ungeeignetem Tensidsystem als Kraftstoffe zu erheblichen Verbesserungen insbesondere des Schadstoffausstoßes führen. So sollte im nächsten Schritt die Entwicklung von Mikroemulsionen mit einem neuen für die praktische Anwendung geeigneten Tensidsystem aus sowohl umweltfreundlichen als auch motorverträglichen Komponenten vorgenommen werden, um diese anschließend in umfangreichen Motoren-Prüfstandsmessungen zu untersuchen.

2.3.1 Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit geeigneten Tensidsystemen

Auf der Grundlage des Modell-Mikroemulsionssystem H_2O /Elektrolyt - Diesel - TO5/AOT sollten durch systematische Untersuchungen des Phasenverhaltens mit Salz-Titrations in T - ϵ -Schnitten sowie mit konventionellen T - γ -Schnitten bei jeweils konstanten Diesel-zu-Wasserverhältnissen α das Modell-Tensidsystem durch Amphiphile ersetzt werden, die nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Gleichzeitig sollten diese Tenside im Hinblick auf die praktische Anwendung möglichst auf Basis nachwachsender Rohstoffe in großen Mengen preiswert herstellbar sein. Dieses führte insbesondere für ionische Tenside zu einer eingeschränkten Auswahl. Durch die Erprobung verschiedener Tensidkombinationen sollte ein System ausgewählt und mit dem Ziel untersucht werden, hinreichend temperaturstabile Diesel(Aral)-Mikroemulsionen mit verschiedenen Wasseranteilen zu entwickeln.

2.3.1.1 Erprobung verschiedener Tensidsysteme

Zur Auswahl möglicher technischer Amphiphile wurde u.a. auf Erkenntnisse aus der "Landkarte technischer Tenside" [59] zurückgegriffen. So wurde auf Basis des Systems H_2O - Diesel - Lutensol®TO5 z.B. der Einsatz des effizienten und sehr hydrophoben Sorbitanmonooleates (SMO) untersucht, da Zuckertenside temperatur-unempfindliche Mikroemulsionen erzeugen [71]. Dabei rief schon der Austausch kleiner Mengen TO5 gegen SMO ($\delta \approx 0.1$) ein Phasenverhalten mit komplexen Mesophasen hervor, so dass SMO mit dem ineffizienten und hydrophilen Lutensol®XL80, einem technischem $C_{10}E_8$, kombiniert wurde. Dennoch führte SMO nur zu schmalen Einphasengebieten insbesondere bei effizienteren Tensidanteilen und zur Ausbildung unerwünschter lamellarer Phasen. Durch eine Beimischung von Ethanol zum Wasser konnten diese Strukturen auf Kosten der Effizienz der Systeme teilweise verhindert werden. Da aber keine ausreichend aufgeweiteten Einphasengebiete bei akzeptablen Tensidkonzentrationen gefunden wurden, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

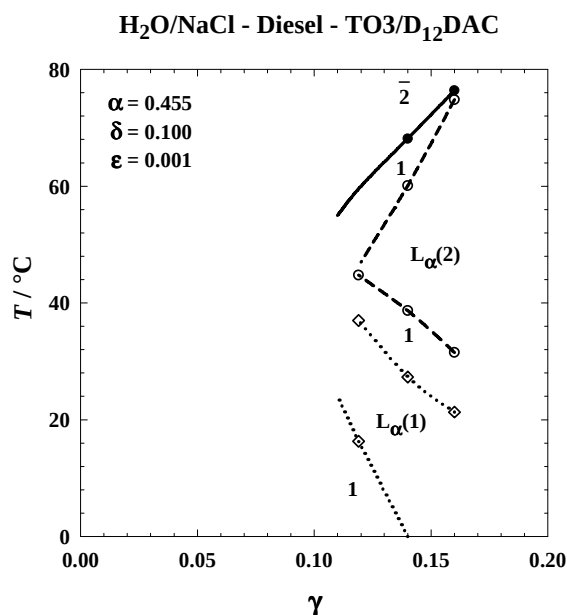
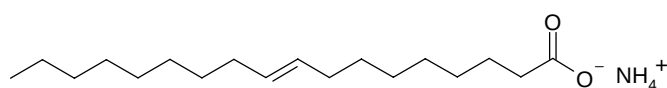


Abb. 35: Das 5-Komponenten-System H₂O/NaCl - Diesel - Lutensol[®]TO3(C₁₃E₃)/D₁₂DAC weist bei $\alpha = 0.455$ und $\epsilon = 0.001$ schon mit $\delta = 0.100$ ein komplexes Phasenverhalten mit unterschiedlichen Mesophasen auf.

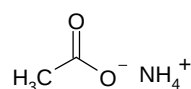
Auf der Suche nach geeigneten ionischen Tensiden zur Kombination mit nichtionischen wurde das Dodecyldimethylammoniumchlorid (D₁₂DAC) in dem System H₂O/NaCl - Diesel - Lutensol[®]TO5/D₁₂DAC bei $\alpha = 0.455$ charakterisiert. D₁₂DAC ist ein kationisches Tensid mit zwei hydrophoben C₁₂-Schwänzen und einer hydrophilen Ammonium-Kopfgruppe. Das Gegenion Chlorid sowie das Salz NaCl entsprechen nicht den Einsatzkriterien für Diesel-Mikroemulsionen und müssen im Falle der Eignung dieses Systems ersetzt werden. Die Charakterisierung zeigte, dass die Tensidmischung durch das D₁₂DAC deutlich hydrophiler wird, so dass sich das Phasenverhalten zu deutlich höheren Temperaturen verschiebt. Deshalb wurde statt TO5 das hydrophobere TO3 als nichtionisches Tensid eingesetzt. Abb. 35 zeigt das Phasendiagramm des Systems H₂O/NaCl - Diesel - Lutensol[®]TO3/D₁₂DAC bei $\alpha = 0.455$, $\delta = 0.100$ und $\epsilon = 0.001$. Wie zu erkennen ist, wird das nur unter hohem Aufwand messbare Phasenverhalten überwiegend von Mesophasen dominiert, welche sich in ein weit geöffnetes Einphasengebiet schieben. Dabei ist auffällig, dass zwei anisotrope Mesophasen übereinander liegen, welche durch ein weiteres Einphasengebiet voneinander getrennt werden. Die mikroskopischen Strukturen der in dem Diagramm als L _{α} (1) und L _{α} (2) gekennzeichneten Phasen wurde nicht genauer untersucht. Somit liegt eine ungewöhnliche Phasenabfolge mit steigender Temperatur von $1 \rightarrow L_{\alpha}(1) \rightarrow 1 \rightarrow L_{\alpha}(2) \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$ vor. Bei $\gamma = 0.106$ wurde kein Einphasengebiet gefunden. Aufgrund der Tendenz zur Ausbildung komplexer Mesophasen und der unzureichenden Effizienz dieses Systems erschien auch diese Tensidkombination als ungeeignet. Dagegen verliefen die ersten Versuche mit Lutensol[®]TO5 und Ammoniumoleat Erfolg versprechend, so dass dieses Tensidsystem für die neuen Diesel-Mikroemulsionen ausgewählt wurde.

2.3.1.2 Ammoniumoleat als umweltfreundliches ionisches Amphiphil

Ammoniumoleat ist ein anionisches Tensid, welches durch Neutralisation von Ölsäure mit Ammoniak hergestellt wird. Die Ölsäure besteht aus einer langen einfach ungesättigten C₁₈-Alkankette mit einer Doppelbindung zwischen dem 9. und 10. C-Atom und einer endständigen Carbonsäuregruppe. Die Ölsäure wird durch Spaltung aus Triglyceriden gewonnen und basiert auf nachwachsenden Rohstoffen. Deshalb ist Ammoniumoleat auch sehr preiswert erhältlich und in großen Mengen verfügbar. Somit erfüllt dieses Tensid alle gewünschten Voraussetzungen zum Einsatz in Diesel-Mikroemulsionen.



Ammoniumoleat



Ammoniumacetat

Abb. 36: Strukturformeln

Als Naturprodukt ist Ölsäure nur unter hohem Aufwand in ihrer Reinform erhältlich, so dass "Ölsäure reinst" nur ca. 60 % Ölsäure beinhaltet. Der Rest besteht aus gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren mit einer breiten C_i-Kettenlängenverteilung um $i = 18$. Da die genaue Zusammensetzung schwer ermittelbar ist und biologisch bedingt größeren Schwankungen unterliegt, erfolgten die Untersuchung des Phasenverhaltens und insbesondere die Neutralisation mit Ammoniakwasser unter der Annahme, dass die gesamte Lösung aus reiner Ölsäure besteht. Um schwerlösliche Calciumseifen zu vermeiden, ist auch in der praktischen Anwendung der Einsatz von destilliertem, calciumfreien Wasser erforderlich. Darüber hinaus ist anzumerken, dass die chemische Stabilität mit steigender Temperatur abnimmt, so dass insbesondere oberhalb von 80°C mit einer geringfügigen Zersetzung zu rechnen ist. Für die motorische Verbrennung ist dieses unbedenklich, sofern ein kleiner Überschuss eingesetzt wird. Um Abweichungen von Messpunkten bei der Untersuchung des Phasenverhaltens zu vermeiden, wurden für jede Zusammensetzung neue Proben angesetzt.

Auf der Grundlage der Erkenntnisse mit dem Modellsystem H₂O/(NH₄)₂CO₃ - Diesel - Lutensol®TO5/AOT wurde Ammoniumoleat in Kombination mit TO5 als neue Tensidmischung in Mikroemulsionen untersucht. Gleichzeitig wurde das Ammoniumcarbonat gegen das stabilere Ammoniumacetat als Elektrolyt ausgetauscht, welches in wesentlich geringeren Konzentrationen benötigt wird (vergl. Abb. 26) und aus den preiswerten Edukten Essigsäure und Ammoniak herstellbar ist. Zudem stellt dieses grenzflächenaktive Salz mit der besonders kurzkettigen Carbonsäure eine Art ionisches Cotensid der gleichen Tensidklasse wie Ammoniumoleat dar. Aufgrund der ausgeprägten Hygroskopie von Ammoniumacetat sind trotz trockener Lagerung geringe Konzentrationsabweichungen durch angelagertes Wasser nicht vollständig auszuschließen, was bei der Interpretation von stark salzempfindlichen Messergebnissen zu beachten ist. Im Folgenden werden die Untersuchungen des Phasenverhaltens des Systems H₂O/NH₄Ac - Diesel(Aral) - Lutensol®TO5/NH₄-Oleat

vorgestellt, welche mit einem Diesel-Wasser-Mischungsverhältnis von $\alpha = 0.80$ (nach Vorarbeiten von K. Rottländer bei $\alpha = 0.500$ [72]) begonnen wurden.

Durch eine Reihe von Schnell-Titrationen (vergl. Kap. 6.2.2) bei verschiedenen Tensidmischungsverhältnissen und -konzentrationen wurde ein geeigneter δ -Bereich zwischen $\delta = 0.45$ und 0.70 eingegrenzt. Gleichzeitig konnte ein grober Überblick über das Phasenverhalten in Abhängigkeit von γ , δ und ε gewonnen werden, um gezielte Punkte im komplexen Phasenraum anzusteuern. So lieferte eine genaue Salz-Titration bei konstantem $\alpha = 0.80$, $\delta = 0.70$ und $\gamma = 0.10$ bei einer Salzkonzentration von $\varepsilon = 0.02$ ein weites Einphasengebiet zwischen 40°C und 60°C .

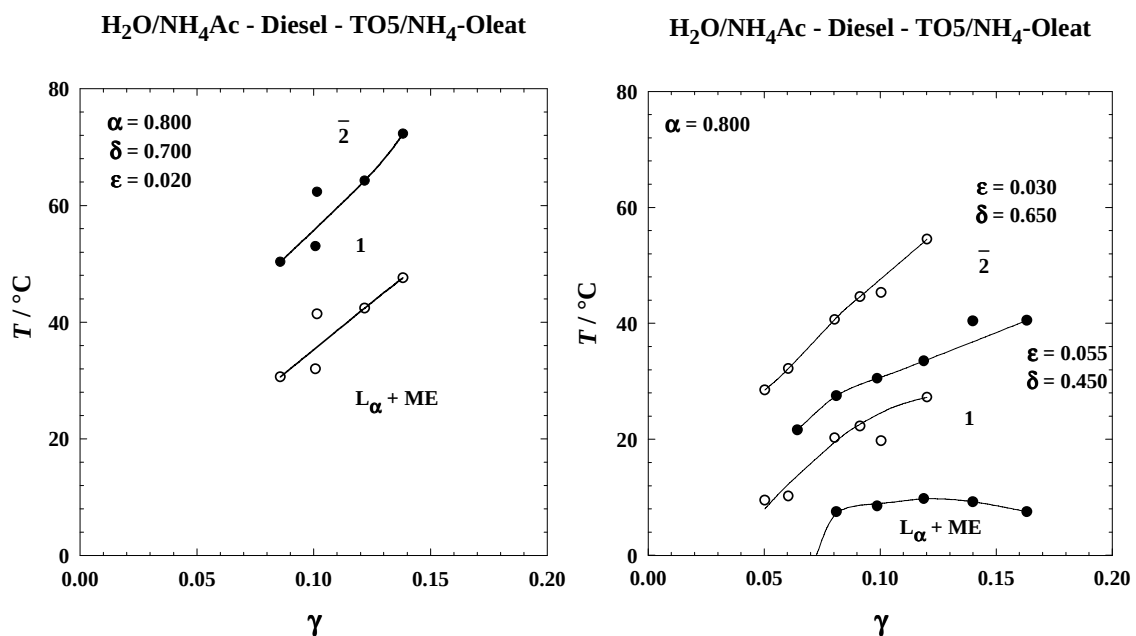


Abb. 37: Die Einphasengebiete des Mikroemulsions-Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/ NH_4 -Oleat bei $\alpha = 0.800$ verschieben sich mit zunehmender Salzkonzentration von $\varepsilon = 0.020$ mit einem $\delta = 0.700$ (links) über $\varepsilon = 0.030$ mit $\delta = 0.650$ (rechts, hohle Kreise) nach $\varepsilon = 0.055$ mit $\delta = 0.450$ (rechts, volle Kreise) zu tieferen Temperaturlagen. Dabei werden diese bei tieferen Temperaturen durch ausgedehnte L_α -Phasen begrenzt.

Anschließend wurde das Phasenverhalten des Mikroemulsionssystems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/ NH_4 -Oleat mit einem T - γ -Schnitt bei konstantem $\alpha = 0.80$, $\delta = 0.70$ und $\varepsilon = 0.02$ untersucht und in der linken Graphik aus Abb. 37 dargestellt. Obwohl die monomere Löslichkeit von TO5 im Diesel sehr hoch und der Anteil des ionischen Ammoniumoleats mit $\delta = 0.70$ sehr groß ist, wurde ein nichtionisches Phasenverhalten beobachtet, wie es anhand der oberen Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ zu erkennen ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird das Einphasengebiet durch ein Koexistenzgebiet aus einer anisotropen, lamellaren Phase und der Mikroemulsion abgegrenzt. Dabei ist das Einphasengebiet oberhalb dieser ausgedehnten L_α -Phase stark auf 20 bis 25 K aufgeweitet. Das Einphasengebiet unterhalb der Mesophase konnte nicht innerhalb des Messbereiches gefunden werden. Beide Phasengrenzen verlaufen

nahezu parallel mit abnehmendem γ zu tieferen Temperaturen. Bei kleineren γ -Werten unterhalb von $\gamma = 0.085$ wurden die Phasengrenzen nicht ausgemessen, da die Licht-Streuung der Proben stark zunahm. Somit konnten die Proben nur schlecht vermessen werden, lieferten aber gleichzeitig einen Hinweis auf große Strukturgrößen. Deshalb wurde auch der X-Punkt nicht bestimmt. Daraus und aus dem Phasendiagramm resultiert, dass dieses Mikroemulsionssystem sehr effizient ist. Die hohe Effizienz sowie die Tendenz zur Stabilisierung lamellarer Strukturen sind durch das langkettige Ammoniumoleat erklärbar.

Durch Erhöhung der Salzkonzentration verschiebt sich das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen, wie es anhand der rechten Graphik aus Abb. 37 zu sehen ist. Im Vergleich zu $\varepsilon = 0.02$ und $\delta = 0.70$ (linke Graphik) verschieben sich die Phasengrenzen bei einem ähnlichen $\delta = 0.65$ mit $\varepsilon = 0.03$ (rechte Graphik, hohle Kreise) um ca. 20 K zu tieferen Temperaturen. Auch bei diesem effizienten System konnten aufgrund der starken Streuung keine Phasengrenzen unterhalb von $\gamma < 0.05$ bestimmt werden. Dabei streute die einphasige Mikroemulsion bei $\gamma = 0.05$ schon so stark, dass sie tief rötlich aussah. Mit $\varepsilon = 0.055$ bei einem etwas abweichenden $\delta = 0.45$ (volle Kreise) verschiebt sich das Phasenverhalten nochmals um die gleiche Größenordnung, wobei die Phasengrenzen flacher verlaufen. Die anisotrope Phase liegt bei diesem System unterhalb von 10°C und wurde bei einer kleinen Tensidkonzentration von $\gamma = 0.065$ nicht oberhalb von 3°C gefunden. Im Gegensatz zu den anderen beiden Systemen sinkt die L_α -Phasengrenze ab $\gamma \approx 0.12$ auch mit zunehmender Tensidkonzentration zu tieferen Temperaturen.

Im Hinblick auf Verbrennungsversuche lässt sich der gewünschte Temperaturbereich der einphasigen Mikroemulsion durch die Ammoniumacetat-Konzentration einstellen, welcher z.B. bei $\gamma = 0.10$ um 21 bis 25 K aufgeweitet ist. Dabei sind bei kleineren Tensidanteilen geringere Salzmengen zur Einstellung des gleichen Temperaturbereichs erforderlich. Das Ammoniumacetat wirkt sowohl als Salz als auch als kurzkettiges Cotensid, indem es zwischen den lamellaren Film penetriert, mit den langkettigen Tensiden in Wechselwirkung tritt, den Film aufbricht und somit die Ausbildung bikontinuierlicher Strukturen begünstigt. Dadurch wird die L_α -Phase mit zunehmendem ε zu tieferen Temperaturen gedrückt. Dabei wurde beobachtet, dass bei tieferen Temperaturen, insbesondere unterhalb von 20°C überproportional größere Mengen Ammoniumacetat notwendig sind, um die dort stabileren Mesophasen aufzulösen. Gleichzeitig bewirkt die zunehmende Gegenionen-Kondensation abgeschwächte und kleinere Tensidköpfe und somit eine stärkere Krümmung des Tensidfilms um das Wasser. Dieses hat eine Absenkung auch der oberen Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ zur Folge.

An dieser Stelle ist noch eine weitere wichtige Beobachtung zu erwähnen. Im Gegensatz zu den meisten bekannten Mikroemulsionssystemen stellten sich die Phasen-Gleichgewichts-Zustände, auch die einphasigen erst nach einem längerem Zeitraum ein, welcher mit

abnehmendem γ größer wurde, so dass die Erfassung der Phasengrenzen sehr zeitaufwändig war. Diese langsame Kinetik wurde vermutlich durch schwerlösliche Mesophasen verursacht, welche auf dem Weg zum Gleichgewicht als Zwischenstufen entstehen können. Ein weiterer Grund kann in den langkettigen Ammoniumoleaten gesucht werden. Dieses Phänomen führt einerseits zu einer nachteiligen Verlängerung der Herstellungszeiten für Diesel-Mikroemulsionen als Kraftstoff, aber andererseits auch zu einer vorteilhaften zusätzlichen kinetischen Stabilisierung der einphasigen Mikroemulsionen über die Phasengrenzen hinaus.

2.3.1.3 Einfluss von Ethanol auf das Phasenverhalten

Eine Möglichkeit zur Auflösung unerwünschter Mikrostrukturen besteht in der Zugabe von Ethanol zum Wasser. So wurden zur Untersuchung des Einflusses von Ethanol auf das Phasenverhalten, ausgehend von dem bekannten System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/ NH_4 -Oleat mit konstantem $\alpha = 0.80$, $\delta = 0.65$ und $\varepsilon = 0.03$ ($\psi = 0.00$) 10 % des Wassers durch Ethanol ersetzt ($\psi = 0.10$). Wie zu erwarten ist, verschiebt sich das Einphasengebiet in Abb. 38 bei gleichzeitiger Effizienzabnahme des Systems zu höheren Temperaturen und nimmt eine unverzerrte Fischform ein. Das grenzflächenaktive Ethanol schwächt offensichtlich das effiziente Ammoniumoleat ab und erschwert die Ausbildung von Mesophasen, so dass das Phasenverhalten auch bei kleineren γ -Werten mit einem vertretbaren Aufwand genau bestimmt werden konnte. So wurde auch der X-Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.036 \pm 0.002$ und $\tilde{T} = 57.2 \pm 1.0$ °C gefunden und das Dreiphasengebiet bei $\gamma = 0.032$ und $T = 55.9$ °C nachgewiesen. Der X-Punkt weist auf eine hohe Effizienz des Systems mit Ethanol und somit auf eine enorm hohe Solubilisierungsleistung des Ammoniumoleates hin.

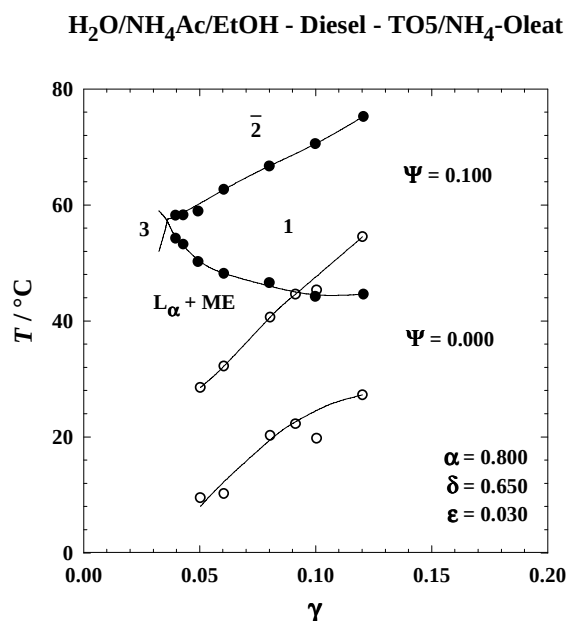
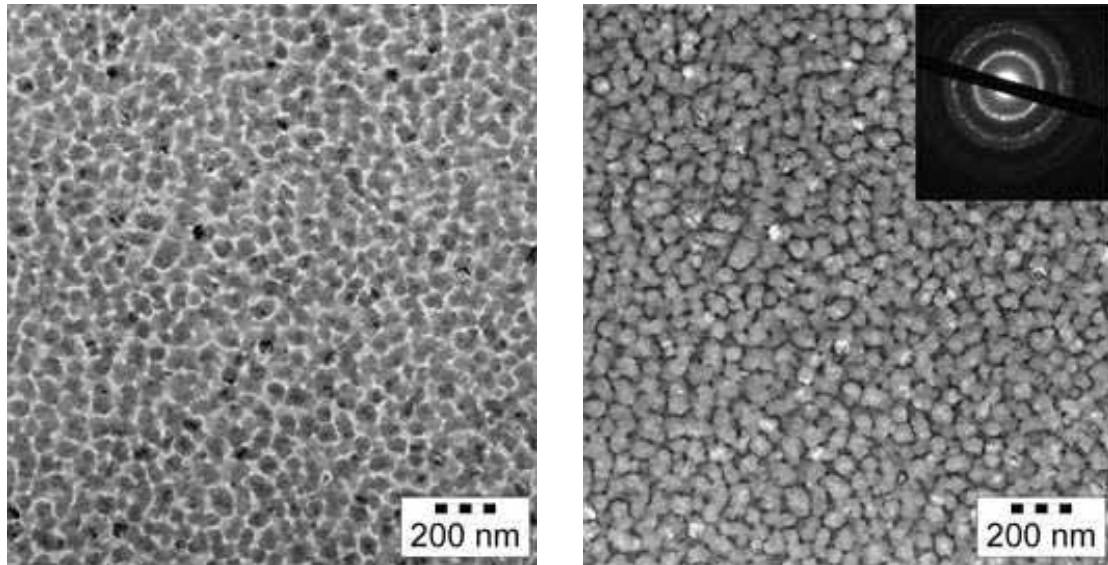


Abb. 38: Ein Vergleich von $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}/(\text{Ethanol})$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/ NH_4 -Oleat - Mikroemulsionen bei $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.650$ und $\varepsilon = 0.030$ mit (volle Kreise) und ohne Ethanol (hohle Kreise) zeigt, dass das Phasenverhalten mit einem 10 %-igen Ethanolanteil im Wasser ($\psi = 0.100$) deutlich zu höheren Temperaturen verschoben wurde und besser ausmessbar war.

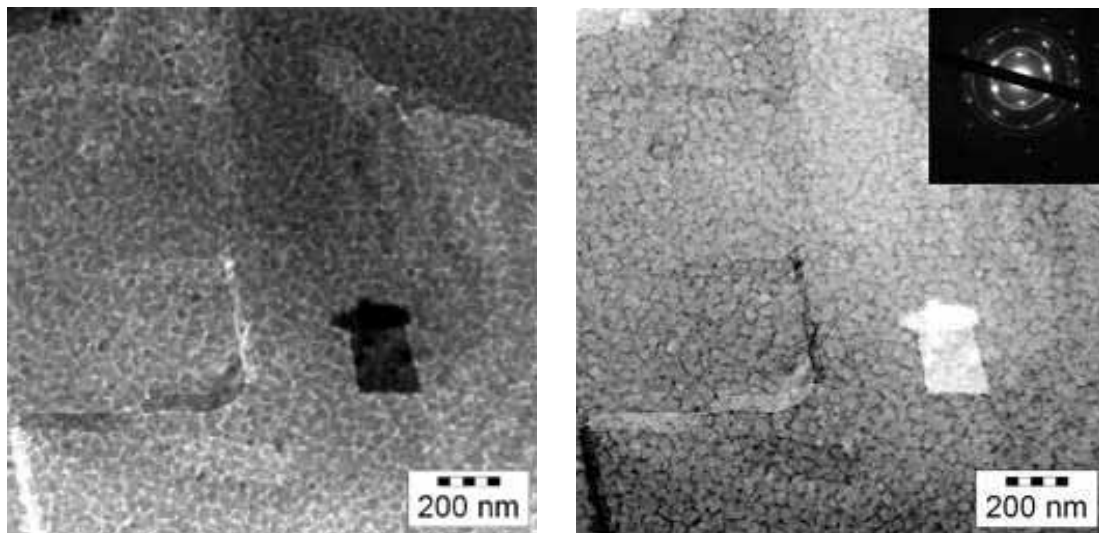
Bei den Messungen wurde zudem beobachtet, dass die Gleichgewichtseinstellung des Systems mit Ethanol erheblich schneller erfolgt, so dass die Handhabung ethanolhaltiger Diesel-Mikroemulsionen unkomplizierter ist. Somit stellt die Beimischung von Ethanol eine Option für die praktische Anwendung dar, zumal Ethanol auch den Gefrierpunkt von Wasser herabsetzt und so eine Möglichkeit zur Erweiterung der Tieftemperaturstabilität bietet. Außerdem kann Bio-Ethanol aus nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt werden, welches der wässrigen Komponente einen zusätzlichen Brennwert gibt. Vor dem Einsatz von Ethanol in Diesel-Mikroemulsionen sollte der Einfluss des Wassers ohne Alkoholbeimischungen auf die Verbrennungseigenschaften untersucht werden, so dass die weitere Entwicklung von Dieselmikroemulsionen ohne Ethanol fortgesetzt wurde.

2.3.1.4 Elektronenmikroskopische Untersuchung der Diesel-Mikroemulsionen

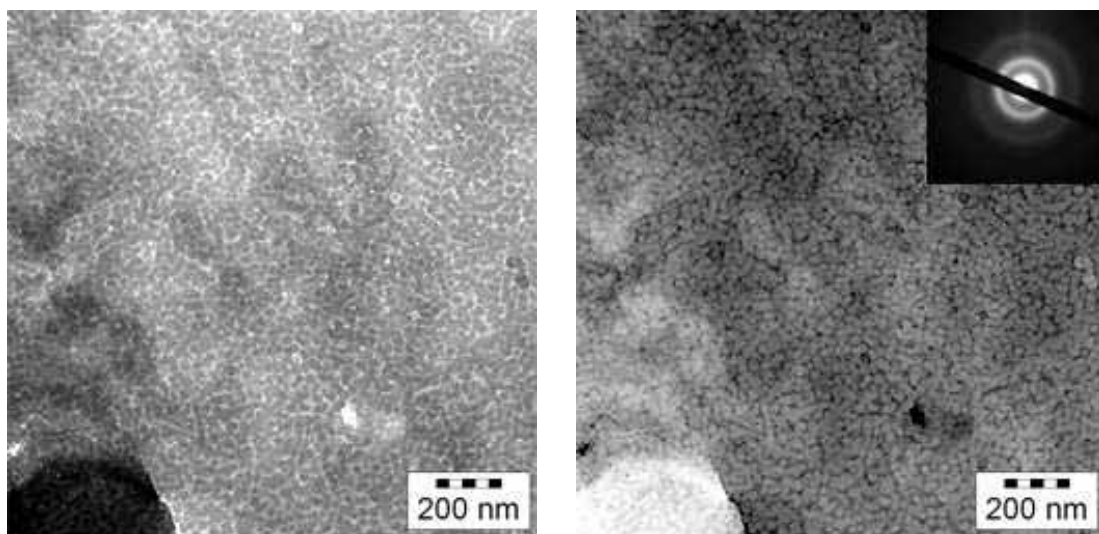
Aufgrund der Erkenntnisse aus dem Phasenverhalten von Mikroemulsionen ist davon auszugehen, dass in den Einphasengebieten eine bikontinuierliche Strukturierung zu finden ist. Eine Möglichkeit, dieses für Diesel-Mikroemulsionen zu überprüfen, besteht in elektronenmikroskopischen Aufnahmen. So lassen sich verschieden strukturierte Mikroemulsionen mit der Freeze-Fracture-Methode anhand der unterschiedlichen Wasser- und Öl-Maserungen von Repliken der gebrochenen Oberfläche unterscheiden [73]. Die weiter entwickelte Methode des Freeze-Fracture-Direct-Imaging (FFDI) ermöglicht die direkte Abbildung der Strukturen in der Bulkphase dünner gefrorener Mikroemulsionsfilme. Diese Methode wurde ausführlich in [74,75] beschrieben. Vor der Kryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahme (Kryo-TEM) von einer Diesel-Mikroemulsion wurde zunächst Diesel untersucht und mit reinen Alkanen verglichen werden. Abb. 39 zeigt die Bilder für Diesel (a) bei einer 25.000 fachen Instrumentenvergrößerung sowie n-Dekan (b) und n-Oktan (c) bei einer 10.000 fachen. Dabei sind links die jeweiligen zweidimensionalen Images und rechts deren invertierten Analogen gegenüber gestellt, die eine räumliche Darstellung vermitteln. Zur Strukturaufklärung wurden Beugungsbilder im Diffraction Mode des Mikroskops aufgenommen, welche in den oberen Ecken der rechten Bilder eingefügt sind. Anhand des Diesel-Images (a) sind deutliche Strukturierungen des gefrorenen Diesels zu erkennen, welche im invertierten Bild wie Rosenkohlköpfe aussehen. In dem Beugungsbild deuten die Ringe auf eine amorphe und die als Punkte erkennbaren Reflexe auf eine polykristalline Strukturierung hin. Demnach gefriert Diesel amorph bis polykristallin. Die mittleren Strukturgrößen wurden durch Abmessungen der Abstände sowie aus den optischen Diffractogrammen der Bilder bestimmt und nehmen für Diesel eine Größenordnung von ungefähr 50 nm ein. Diese sind gegenüber n-Dekan mit 25 bis 30 nm und n-Oktan mit 20 bis 25 nm sehr groß. Die kleinere Strukturierung von n-Dekan ist auch im Image (b) gut zu sehen. Zudem gefriert n-Dekan in Schichten ähnlich wie n-Oktan [73], wie es anhand der Versetzungen in der Abbildung zu erkennen ist. Auch für n-Dekan zeigt das invertierte Bild rosenkohlartige dreidimensionale Formen. Im Vergleich zum Diesel ist die Morphologie des n-Dekans deutlich kristalliner, wie es im Streubild zu sehen ist.



a: Diesel [MIA89114]



b: n-Dekan [EF090918]



c: n-Oktan [00067505]

Abb. 39: Die Kryo-TEM-Aufnahme (FFDI) von Diesel (**a**) hat eine 25.000 X Instrumentvergrößerung und die von n-Dekan (**b**) und n-Oktan (**c**) jeweils eine von 10.000 X. Links sind die Originalbilder, rechts die invertierten Bilder und rechts oben die Beugungsaufnahmen zu sehen.

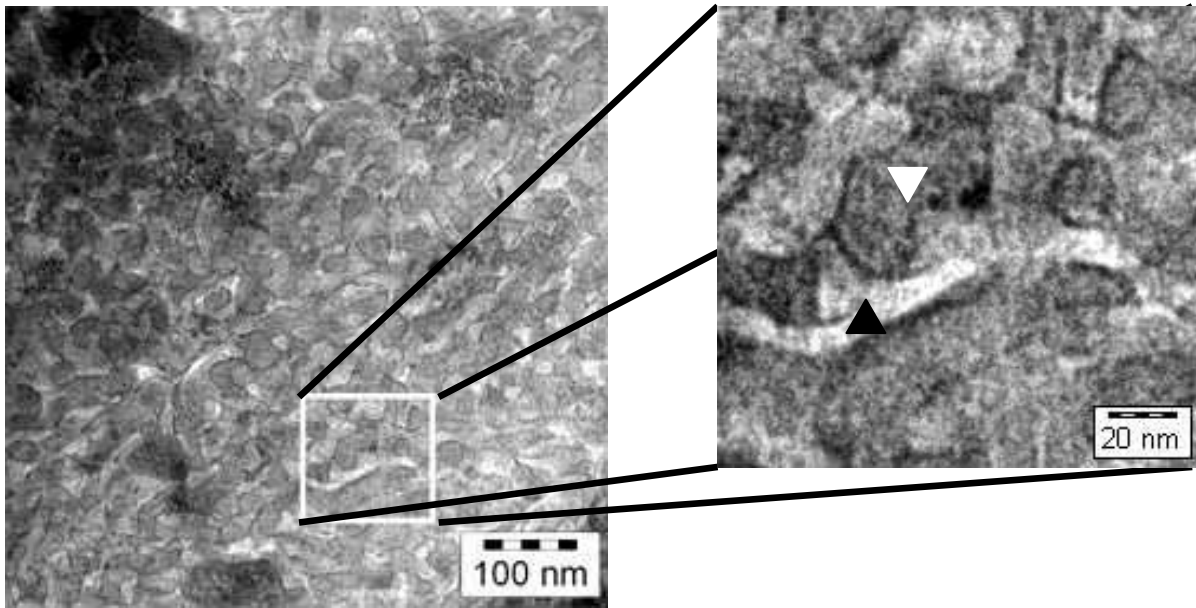


Abb. 40: Die Kryo-TEM-Aufnahme (FFDI) einer $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel (Aral) - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/ NH_4 -Oleat - Mikroemulsion bei $\alpha = 0.800$, $\gamma = 0.100$, $\delta = 0.450$ und $\varepsilon = 0.054$ zeigt die verdünnte bikontinuierliche Struktur im Einphasengebiet bei 25°C mit einer 25.000 X Instrumentvergrößerung. Dabei stellen die hellen Flächen die Wasserdomänen (schwarzes Dreieck im vergrößerten Ausschnitt) und die dunklen die Öldomänen (weiße Dreiecke) dar, welche durch die dunklen Linien des Tensidfilms voneinander getrennt sind. [DCEMIA90121-9].

Dagegen zeigt das Beugungsbild des n-Oktans (c) eine amorphe Strukturierung, welche in der Kryo-TEM-Aufnahme ähnlich der des n-Dekans, aber kleiner aussieht. Der enorme Unterschied der Kristallinität zwischen n-Oktan und n-Dekan wird vermutlich durch den höheren Schmelzpunkt von n-Dekan bei -29.7 °C verursacht. Während nach dem Streubild Diesel ähnlich wie im Phasenverhalten von Mikroemulsionen (vergl. Abb. 2) genau in der Mitte zwischen den beiden Alkanen steht, gleichen die Kryo-TEM-Bilder von Diesel trotz großer Unterschiede eher denen von n-Dekan. Nach der elektronenmikroskopischen Abbildung von Diesel wurde eine einphasige Diesel-Mikroemulsion des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel (Aral) - Lutensol[®]TO5/Ammoniumoleat mit $\alpha = 0.800$, $\gamma = 0.100$, $\delta = 0.450$ und $\varepsilon = 0.054$ untersucht. Abb. 40 zeigt die FFDI-Aufnahme bei einer 25.000-fachen Instrumentvergrößerung. Dabei stellen die hellen Flächen Wasserdomänen und die dunkleren Öldomänen in der Bulkphase dar, welche durch den als dunkle Linien erkennbaren Tensidfilm getrennt sind. In dem vergrößerten Ausschnitt sind die Öldomänen mit einem weißen Dreieck und die Wasserdomänen mit einem schwarzen gekennzeichnet. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegen Diesel und Wasser in voneinander getrennten jeweils kontinuierlichen Netzwerkstrukturen vor. Dabei nehmen die Dieseldomänen einen größeren Raum ein, da die Mikroemulsion nur einen Wasseranteil von 17.3 % besitzt. Bei genauerer Betrachtung sind eine Reihe von Verzweigungen, sogenannte Y-Junktions zu erkennen, welche auf Verknüpfungspunkte zwischen Worm-like-Micelles hinweisen. Und dünne

kontinuierliche Netzwerke aus langen Wassermizellen stellen in einer anderen Perspektive nichts anderes als eine mit Öl verdünnte bikontinuierliche Mikroemulsion dar. Durch die kleinen Volumenanteile von Wasser wird die Ausbildung gyroider Strukturen bewirkt, wie sie in [76] beschrieben worden sind. Dabei bildet sich die verdünnte bikontinuierliche Phase als Zwischenstruktur zwischen sich lamellar abwechselnden großen Öl- sowie kleinen Wasserschichten und Worm-like-Micelles aus. Diese "spagettiartigen" Netzwerke können auch eine Ursache für die beobachtete langsame Phasengleichgewichtseinstellung sein. Im Vergleich zum reinen Diesel waren die Strukturen der Mikroemulsion mit 10 bis 20 nm wesentlich kleiner. Dabei wies der Tensidfilm eine Größe von ungefähr 3 nm auf. Zusammenfassend wurde, wie erwartet, eine ölverdünnte bikontinuierliche Struktur im Einphasengebiet der Diesel-Mikroemulsion mit $\alpha = 0.80$ gefunden, so dass bei kleineren α ebenfalls Schwammstrukturen mit geringeren Verdünnungen zu erwarten sind.

2.3.1.5 Durchstimmung des Wasseranteils für Verbrennungsversuche

Für die Durchführung von Verbrennungsversuchen wurden Diesel-Mikroemulsionen mit beliebig einstellbaren Wasseranteilen benötigt, so dass systematisch deren Phasenverhalten unter Variation des Diesel-Wasser-Mischungsverhältnisses von $\alpha = 0.50$ bis 0.90 untersucht wurde. Dabei wurde das Ziel verfolgt, für jedes α durch geeignete Tensidmischungsverhältnisse δ und Ammoniumacetat-Konzentrationen ε einphasige Mikroemulsionen mit hinreichenden Temperaturstabilitäten im Bereich der Raumtemperatur zu entwickeln. Abb. 41 zeigt die T - γ -Schnitte $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/ NH_4 -Oleat - Mikroemulsionssysteme bei den jeweils konstanten $\alpha = 0.90, 0.80, 0.70, 0.60$ und 0.50, aus welchen die Mikroemulsionen der folgenden Verbrennungsversuche abgeleitet worden sind.

Auf Basis des schon beschriebenen und zur Vollständigkeit mit aufgetragenen Systems bei $\alpha = 0.80$ (oben rechts), für welches zur Verbrennung ein hoher Salzanteil von $\varepsilon = 0.055$ bei einem $\delta = 0.45$ eingesetzt worden ist, wurde der Wasseranteil zunächst auf $\alpha = 0.90$ halbiert. Nach Ammoniumacetat-Titrations bei konstanten Tensidmassenbrüchen wurde ein höherer Salzanteil von $\varepsilon = 0.06$ bei einem $\delta = 0.65$ für einen T - γ -Schnitt ausgewählt als für $\alpha = 0.80$. Wie in Abb. 41 oben links zu sehen ist, erstreckt sich das Einphasengebiet über einen sehr großen Temperaturbereich nahezu bis zur Temperatur-Invarianz. Während sich bei höheren Tensidanteilen ab $\gamma \geq 0.12$ bei niedrigen Temperaturen eine anisotrope lamellare Phase ausbildet, wurde bei kleinen γ -Werten keine untere Begrenzung des Einphasengebietes innerhalb des Messbereiches gefunden. Dabei ermöglicht dieses hocheffiziente System sogar noch bei $\gamma = 0.05$ ein weit geöffnetes Einphasengebiet von mindestens 0.6°C bis 31°C. Bei $\gamma = 0.04$ konnte dagegen keine einphasige Mikroemulsion gefunden werden. Der X-Punkt dieses Systems liegt wahrscheinlich unterhalb von 0°C.

H₂O/NH₄Ac - Diesel - TO5/NH₄-Oleat

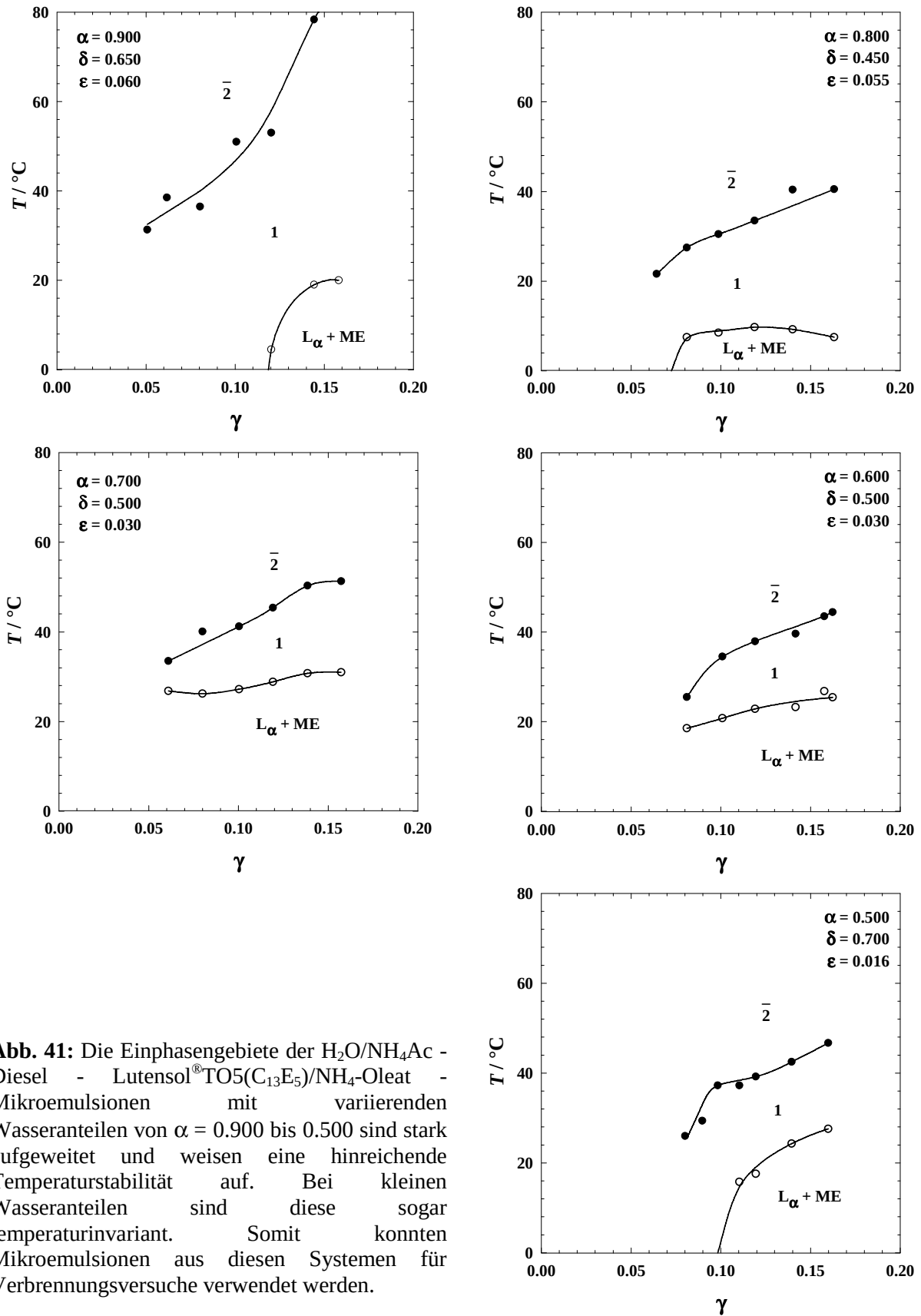


Abb. 41: Die Einphasengebiete der H₂O/NH₄Ac - Diesel - Lutensol[®]TO5(C₁₃E₅)/NH₄-Oleat - Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen von $\alpha = 0.900$ bis 0.500 sind stark aufgeweitet und weisen eine hinreichende Temperaturstabilität auf. Bei kleinen Wasseranteilen sind diese sogar temperaturinvariant. Somit konnten Mikroemulsionen aus diesen Systemen für Verbrennungsversuche verwendet werden.

Nach Erhöhung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.70$ wurden wieder mehrere Titrationen durchgeführt, um ein geeignetes $\varepsilon = 0.03$ und $\delta = 0.50$ zu finden. Anhand des Phasendiagramms (Abb. 41, Mitte links) ist zu erkennen, dass die einphasige Mikroemulsion in einem schmaleren Temperaturbereich existiert als in den beiden vorangegangenen Systemen. Dabei wird das Einphasengebiet bei niedrigeren Tensidkonzentrationen stärker durch die nahezu waagerechte Phasengrenze der anisotropen Phase eingeschränkt. Für $\alpha = 0.600$ wurden mit $\varepsilon = 0.03$ und $\delta = 0.50$ die gleichen Einstellungen wie für $\alpha = 0.70$ ermittelt. Das Phasenverhalten beider Systeme ähnelt sich stark, wobei erwartungsgemäß das wasserreichere um ca. 7 K zu tieferen Temperaturen verschoben ist. In der unteren Graphik der Abb. 41 ist das System für $\alpha = 0.50$, $\delta = 0.70$ und $\varepsilon = 0.016$ dargestellt. Da die L_α -Phase bei kleinen Tensidkonzentrationen unterhalb von $\gamma \leq 0.12$ nicht mehr in den Messbereich hineinragt, ist das Einphasengebiet dieses Systems bei kleineren γ -Werten relativ stark aufgeweitet.

Analog zu den entsprechenden TO5/AOT-Mikroemulsionen mit variierendem Wassergehalt steigt auch bei TO5/Ammoniumoleat-Mikroemulsionen die notwendige Salzkonzentration ε mit abnehmenden Wasseranteilen, um einphasige Mikroemulsionen mit hinreichender Stabilität im gewünschten Temperaturbereich zu erzeugen. Während für $\alpha = 0.50$ des TO5/Ammoniumoleat-Systems eine Ammoniumacetat-Konzentration von 1.6 % in der wässrigen Komponente gebraucht werden, vervierfacht sich der Bedarf bis $\alpha = 0.90$ auf 6 % bei gleichzeitiger Reduzierung des Wasseranteils auf ein Fünftel. Daraus folgt, dass die absoluten Salzanteile, bezogen auf die Gesamtmasse für jedes α eine ähnliche Größenordnung einnimmt. Je kleiner der Wasseranteil wird, desto stärker wird auch hier das Einphasengebiet aufgeweitet, wobei die Systeme mit Ammoniumoleat und Ammoniumacetat wesentlich effizienter als die mit AOT und Ammoniumcarbonat sind. Für die folgenden Verbrennungsexperimente wurde eine einheitliche Tensidkonzentration von $\gamma = 0.10$ gewählt. Lediglich für $\alpha = 0.50$ wurde zur Vermeidung viskoser Mesophasen mit $\gamma = 0.09$ etwas weniger Tensid eingesetzt.

2.3.1.6 Zusammenfassung der Untersuchungen zum Phasenverhalten

Ziel dieser Untersuchungen war es, ein neues umwelt- und motorverträgliches Tensidsystem für Diesel-Mikroemulsionen zu finden. Dabei erwiesen sich das Zuckertensid SMO sowie das kationische Tensid D₁₂DAC als ungeeignet. Das auf nachwachsenden Rohstoffen basierende anionische Tensid Ammoniumoleat stellte sich dagegen in Kombination mit dem nichtionischen Lutensol®TO5 als besonders gute Alternative dar, so dass dieses Tensidsystem ausgewählt wurde. Zusammen mit dem als Elektrolyten eingesetzten grenzflächenaktiven Ammoniumacetat, welches auch Eigenschaften eines schwachen ionischen Cotensids besitzt, wurden sehr effiziente H₂O/NH₄Ac - Diesel - Lutensol®TO5/NH₄-Oleat - Mikroemulsionssysteme mit nichtionischem Phasenverhalten erzielt. Dabei wurde in dem Einphasengebiet einer Mikroemulsion mit $\alpha = 0.80$ die Existenz

ölverdünnter bikontinuierlicher Strukturen mit einer Kryo-TEM-Aufnahme nach der FFDI-Methode nachgewiesen. Die beobachtete ungewöhnlich langsame Phasenübergangs-Kinetik dieser Systeme, dessen Ursache vermutlich in intermediären Mesophasen liegt, kann durch eine optionale Ethanol-Beimischung erheblich beschleunigt werden. Die Temperaturlage der gesuchten Einphasengebiete verschiebt sich mit zunehmender Ammoniumacetat-Konzentration zu tieferen Werten. Dabei steigt das erforderliche ε mit abnehmendem Wasseranteil der Mikroemulsionen an. Gleichzeitig weitet sich das Einphasengebiet mit kleineren Wasseranteilen stärker auf. So wurden hinreichend temperaturstabile Diesel-Mikroemulsionen mit Diesel-Wasser-Mischungsverhältnissen zwischen $\alpha = 0.50$ bis 0.90 auf Basis schadstofffreier Amphiphile entwickelt, welche für systematische Verbrennungsversuche zur Verfügung stehen.

2.3.2 Ein Verbrennungsversuch mit einer ausgewählten Mikroemulsion

Während der Entwicklungszeit für die neuen Mikroemulsionen mit umweltfreundlichen und voraussichtlich motorverträglichen Tensiden konnten aufgrund einer u.a. im *Spiegelonline* veröffentlichten Pressemitteilung vom 28. Juni 2004 [77] viele neue Kontakte wie z.B. mit Prof. C. Simon von der FH Trier, Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik gewonnen werden. Simon untersuchte u.a. die geschichtete Wassereinspritzung [14], Wasser-Diesel-Emulsionen sowie die Humid Air Technik, so dass seine Erfahrungen mit Wasser in der Verbrennungstechnik in eine neue Kooperation eingebracht wurden. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit wurde vor einer umfangreichen Messreihe zunächst eine ausgewählte Diesel-Mikroemulsion mit ca. 18 % Wasser erprobt. Somit ist dieses Experiment auch mit den vorangegangenen Verbrennungsversuchen vergleichbar. Ziel dieses Versuches ist neben der Überprüfung der Tauglichkeit als Brennstoff eine erste Orientierung bezüglich des Wassergehaltes für das neue Mikroemulsionssystem.

2.3.2.1 Die Messung

Auf Grundlage des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OAc}$ – Diesel (Aral) – Lutensol[®]TO5/ NH_4 -Oleat mit $\alpha = 0.800$ $\delta = 0.500$ und $\varepsilon = 0.040$ wurden ca. 20 l einer Probe mit einem Gesamtensidanteil von $\gamma = 0.095$ hergestellt, so dass die Mikroemulsion 72.4 % Diesel, 18.1 % H_2O und 4.8 % Lutensol[®]TO5, 4.7 % Ammonium-Oleat sowie 0.7 % Ammonium-Acetat beinhaltete und zwischen 15°C und 60°C stabil einphasig war. Diese wurde in Trier in einem 82 kW LKW-Motor (Deutz, 4 Zylinder) mit Abgasturbolader verbrannt und mit dem gleichen Referenzdiesel verglichen, welcher in der Mikroemulsion verwendet wurde. Dabei wurden für drei verschiedene Drehzahlen ($n = 1500, 1800$ und 2200 min^{-1}) mehrere Lasten zwischen $M = 75$ und 275 Nm sowie die Volllastpunkte über eine Wirbelstrombremse eingestellt. Somit waren der Verbrauch, die Emissionen von NO_x sowie der Ruß-Ausstoß wieder bei konstanten Leistungen miteinander vergleichbar. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 im Anhang tabelliert und werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

2.3.2.2 Der Kraftstoff - Verbrauch

Der spezifische Kraftstoff-Verbrauch wurde über eine Kraftstoffwaage bestimmt und in Abb. 42 für jede der drei Drehzahlen $n = 1500, 1800$ und 2200 min^{-1} in g/kWh gegen die eingestellte Last M aufgetragen. Dabei stellen die hohlen Kreise die Messergebnisse für den Referenzdiesel und die Vollen die für die Mikroemulsion dar. Durch Herausrechnung des Wasseranteils erhält man die dargestellten Sterne. Eine weitere Korrektur, welche auch den kleineren, unteren Heizwert der Tenside berücksichtigt, führt zu Kraftstoff-Äquivalenten, welche durch Rhomben symbolisiert werden.

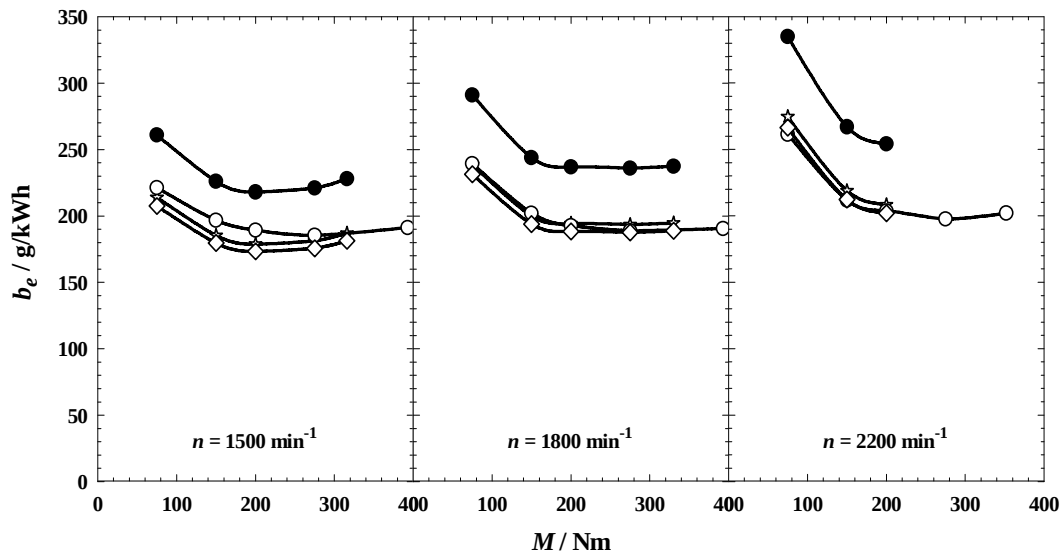


Abb. 42: Spezifischer Kraftstoff - Verbrauch. Für jede untersuchte Drehzahl ($1500, 1800$ und 2200 min^{-1}) wird neben dem spezifischen Verbrauch b_e des Referenzdiesels (hohle Kreise) der Gesamtverbrauch der Mikroemulsion mit $\alpha = 0.80$ (volle Kreise), der Verbrauch abzüglich des Wassers (Sterne) sowie der Verbrauch ohne Wasser und mit Berücksichtigung des kleineren unteren Heizwertes der Tenside (Rhomben) jeweils in g/kWh in Abhängigkeit von der eingestellten Last dargestellt.

Wie in allen Graphiken von Abb. 42 zu sehen ist, liegt der spezifische Verbrauch des reinen Diesels bei 75 Nm am höchsten und fällt mit zunehmender Last auf einen konstanten Wert ab, welcher mit steigender Drehzahl zunimmt. An den Volllastpunkten wird wieder etwas mehr Diesel benötigt. In der Graphik für $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ verläuft die Mikroemulsionskurve für den Gesamtverbrauch nahezu parallel zur Dieselskennlinie bei deutlich um $15 - 19 \%$ erhöhten Werten. Wird mit einer konservativen Korrektur der Wasseranteil von 18.1% berücksichtigt, so ergeben sich gegenüber der Verbrennung des reinen Diesels Einsparungen von $2 - 6 \%$. Durch Berücksichtigung der Tenside, deren Brennwert ungefähr 75% des Diesels entspricht, nehmen diese Energiegewinne sogar auf $5 - 7.5 \%$ zu. Dabei sind die Einsparungen bei den mittleren Lasten am größten. Bei 1800 min^{-1} ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei der Gesamtverbrauch um ca. $21 - 25 \%$ gegenüber reinem Diesel zunimmt, so dass der spezifische Verbrauch nach Berücksichtigung des Wassergehaltes mit dem des Referenzdiesels vergleichbar ist. Somit ergibt sich unter Einbeziehung des Tensidheizwertes ein kleinerer Energiegewinn von 1% bei großen bis 4% bei kleinen Lasten. Durch Erhöhung der Drehzahl

auf 2200 min^{-1} liegt der Gesamtverbrauch der Mikroemulsion um 25 - 28 % über dem des Diesels, so dass auch nach Abzug des Wassers noch 2 - 5 % mehr Brennstoff benötigt wird. Aber die Berücksichtigung der Tenside zeigt, dass die Mikroemulsion auch bei hohen Drehzahlen im Vergleich zum herkömmlichen Diesel zumindest energieneutral verbrennt. Bei dieser Drehzahl wurde die Messreihe bei $M = 275 \text{ Nm}$ abgebrochen, da die Mikroemulsion aufgebraucht war. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der spezifische Verbrauch durch die Mikroemulsion mit 18.1 % Wasser bei niedrigen Drehzahlen um bis zu 7.5 % gegenüber dem Referenzdiesel gesenkt wurde, während beide Kraftstoffe bei hohen Drehzahlen mit der gleichen Effizienz verbrennen.

2.3.2.3 Schadstoffe

Neben dem Verbrauch wurden während der Verbrennung die Emissionen von NO_x und Ruß im Abgas gemessen. Abb. 43 (links) zeigt die NO_x -Werte in Abhängigkeit von der Last und Drehzahl. Dabei stellen die Kurven mit hohlen Symbolen die Messwerte für den Referenzdiesel bei jeweils einer Drehzahl und die Kurven mit den gleichen, aber vollen Symbolen die jeweils entsprechenden Ergebnisse der Mikroemulsion dar. Alle Kennlinien verlaufen parallel und steigen mit zunehmender Last erheblich an. So erhöht sich der NO_x -Ausstoß z.B. bei der Verbrennung des Referenzdiesels mit $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ von 450 ppm bei 75 Nm auf 1280 ppm bei 393 Nm. Mit steigender Drehzahl sinken die Emissionen wieder.

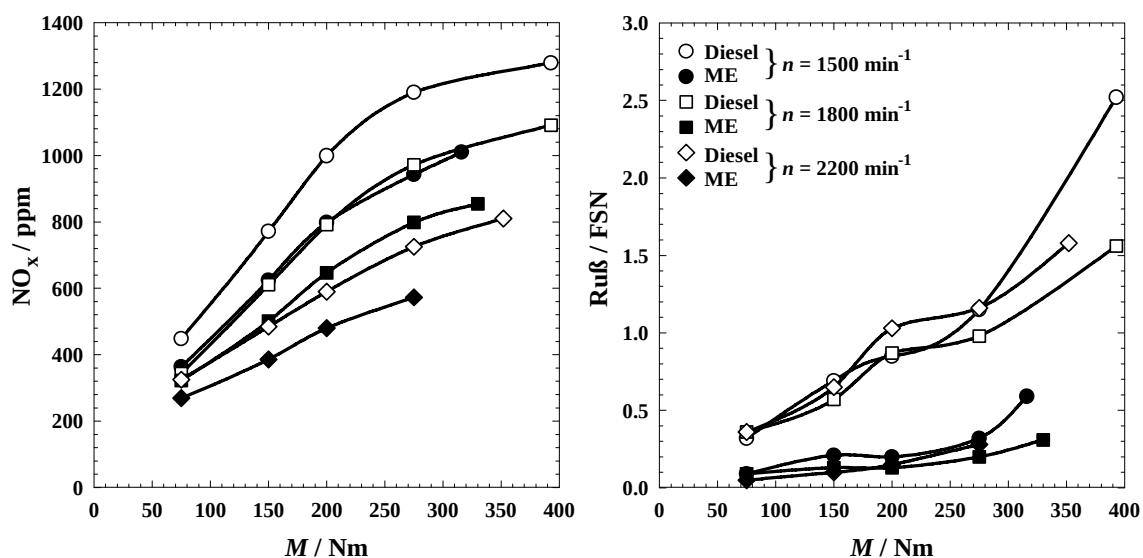


Abb. 43: Die NO_x -Emissionen (links) werden durch die $\alpha = 0.80$ - Mikroemulsion (volle Symbole) im Vergleich zum Diesel (hohle Symbole) bei allen Drehzahlen von 1500 min^{-1} (Kreise), 1800 min^{-1} (Quadrate) und 2200 min^{-1} (Rhomben) um jeweils 20 % reduziert. Der Ruß-Ausstoß (FSN) wird in analoger Weise rechts dargestellt und durch die wasserhaltige Treibstoffe um 70 bis 85 % gesenkt.

Während z.B. bei 200 Nm mit $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ rund 1000 ppm NO_x durch reinen Diesel erzeugt werden, fällt dieser mit $n = 2200 \text{ min}^{-1}$ um 40 % auf 590 ppm ab. Durch die Verbrennung der Mikroemulsion wird NO_x über das gesamte Kennfeld nahezu linear um 20 % im Vergleich zum Referenzdiesel reduziert. Genauer betrachtet, beträgt die Absenkung

bei $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ 19 - 21 %. So fällt der Wert z.B. bei 200 Nm von 1000 ppm auf 800 ppm. Bei $n = 1800 \text{ min}^{-1}$ wurden Reduzierungen von 18 % gefunden. Lediglich bei 75 Nm beträgt diese nur 6 %. Und bei $n = 2200 \text{ min}^{-1}$ schwanken die Abnahmen zwischen 17 und 21 %.

In analoger Weise zu NO_x wird in Abb. 43 (rechts) die Filter-Smoke-Number (FSN) als Maß für den Ruß-Ausstoß in Abhängigkeit von der Last und Drehzahl dargestellt. Wie zu erkennen ist, steigt die FSN bei der Verbrennung des reinen Diesels mit zunehmender Last steil von 0.32 bei 75 Nm bis auf 2.52 bei 393 Nm an. Dem gegenüber fällt die FSN durch Einsatz der Mikroemulsion drastisch um 70 bis 85 % und nimmt sehr kleine Werte ein. Dabei fällt dieser z.B. bei $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ und $M = 200 \text{ Nm}$ von 0.85 auf 0.20 und bei $n = 2200 \text{ min}^{-1}$ und $M = 200 \text{ Nm}$ von 1.03 auf 0.15. Während bei der kleinen Umdrehungszahl von $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ Reduzierungen von 70 bis 76 % gefunden wurden, sinkt der Ruß-Ausstoß mit zunehmender Drehzahl stärker. So nimmt dieser bei $n = 1800 \text{ min}^{-1}$ um 75 bis 85 % und bei $n = 2200 \text{ min}^{-1}$ um rund 85 % ab. Bei der letzten Drehzahl wurde lediglich für die höchste gemessene Last von 275 Nm vor Abbruch der Messreihe eine kleinere Reduzierung von 76 % ermittelt.

2.3.2.4 Bilanz dieser Messreihe

Der erste Verbrennungsversuch mit einer Mikroemulsion mit umweltfreundlichen Tensiden und einem Wassergehalt von 18.1 % in einem Deutz-Motor bei verschiedenen Drehzahlen und Lasten, also bei mehreren stationären Betriebspunkten verlief ohne Probleme und war erfolgreich. So verbrannte die Mikroemulsion im Vergleich zum Diesel bei hohen Drehzahlen energieneutral und bei kleinen um bis zu 7.5 % effizienter. Die Stickoxide wurden um 20 % und die Ruß-Belastung um 70 bis 85 % reduziert. Im Vergleich zu vorangegangenen Messungen an dem gleichen Motor mit einer Emulsion, dessen nicht genau definierter Wasseranteil ebenfalls mit ungefähr 20 % angegeben wurde, bewegen sich die Ergebnisse der stabilen Mikroemulsion in ähnlichen Größenordnungen [78], wobei mit Mikroemulsionen bessere und konstantere Verbrennungseigenschaften erzielt werden konnten. Darüber hinaus wurden keine Hinweise auf eventuelle Motorunverträglichkeiten des neuen Tensidsystems beobachtet, so dass weitere Untersuchungen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4$ -Acetat - Diesel - Lutensol[®]TO5/ NH_4 -Oleat - Mikroemulsionen sehr Erfolg versprechend sind.

2.3.3 Verbrennung von Mikroemulsionen mit systematisch variierendem Wasseranteil

Aufgrund des erfolgreichen Verbrennungsversuches mit einer Mikroemulsion (18 % Wasser) wurden in Kooperation mit Prof. C. Simon in der FH Trier systematische und umfangreiche Verbrennungsuntersuchungen mit verschiedenen Mikroemulsionen an dem gleichen Dieselmotor durchgeführt. Dabei wurde der Wasseranteil von 9 % bis 45 % variiert, um den optimalen Wassergehalt, bezogen auf die Verbrennungseigenschaften, zu ermitteln.

2.3.3.1 Umfangreiche Untersuchungen in Trier

Für diese Versuchsreihe werden Mikroemulsionen mit hinreichender Temperaturstabilität benötigt, welche mindestens zwischen 20°C und 40°C einphasig sind. So werden auf Basis der H₂O/NH₄OAc - Diesel - Lutensol®TO5/Ammoniumoleat - Systeme fünf Samples mit gleichen Tensidanteilen von $\gamma = 0.10$ und systematisch variierenden Öl zu Wasserverhältnissen von $\alpha = 0.90, 0.80, 0.70, 0.60$ und 0.50 ausgewählt. Die Mikroemulsionen beinhalten somit 9, 18, 27, 36 und 45 Gewichts-% Wasser, wobei der Salzgehalt ε mit zunehmendem Wasseranteil von $\varepsilon = 0.06$ auf $\varepsilon = 0.016$ abnimmt. Die Tensidmischungsverhältnisse liegen je nach Sample zwischen $\delta = 0.45$ und $\delta = 0.70$. Die Phasendiagramme der entsprechenden Mikroemulsionssysteme werden in Abb. 41 gezeigt. Als Referenzkraftstoff wurde das gleiche Diesel (Aral) verwendet, welcher in den Mikroemulsionen eingesetzt wurde. In Köln wurden von jeder Sample 40 bis 50 Kg angesetzt und nach Trier transportiert.

Bei den Verbrennungsexperimenten wurden an dem 81 KW Deutzmotor mit $n = 1500, 1800, 2100$ und 2400 min^{-1} vier Drehzahlen sowie durch eine Wirbelstrombremse jeweils mehrere Lasten zwischen $M = 75$ bis 275 Nm und die jeweiligen Volllasten eingestellt, so dass sich für jede Drehzahl eine Kennlinie ergibt. So wurde neben den Messwerten von Ruß und NO_x der Energieverbrauch bei jeweils gleichen stationären Betriebspunkten mit jeweils konstanten Motorleistungen miteinander verglichen. Dabei werden für jede Drehzahl Kennlinien aller Proben in jeweils einem Diagramm zusammengefasst, so dass die Abhängigkeit der Verbrennungseigenschaften von dem Wasseranteil des Kraftstoffes übersichtlich zu erkennen ist. Anzumerken ist, dass die Volllastpunkte mit zunehmendem Wasseranteil bei kleineren Lasten liegen, da weniger Diesel durch die Düsen eingespritzt wird. Kleine Änderungen an der Einspritztechnik können aber höhere Leistungen ermöglichen. Um die Messwerte vergleichbar zu halten, wurde die Technik während der ganzen Messreihe nicht verändert. Neben diesen Versuchen wurde in einem Beschleunigungsexperiment mit einer Mikroemulsion ($\alpha = 0.7$) die Abgastrübung durch ein Opazimeter beobachtet. Darüber hinaus wurde die Verbrennung der wasserhaltigen Mikroemulsionen ($\alpha = 0.90, 0.80, 0.70$ und 0.60) in Kombination mit einer Abgasrückführung von 20 % bei den gleichen vier Drehzahlen mit jeweils drei stationären Betriebspunkten zwischen 75 und 200 Nm untersucht. Die Ergebnisse werden in Tab. 8 im Anhang zusammengefasst und in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

2.3.3.2 Leistung

Die Volllastpunkte sind ein Maß für die maximale Leistung bei einer gegebenen Drehzahl. Diese wurden mit Gleichung Gl. 20 in Leistung umgerechnet und in Abb. 44 gegen den Wasseranteil W_A der Kraftstoffe für die vier jeweils konstanten Drehzahlen (1500, 1800, 2100 und 2400 min^{-1}) aufgetragen. Dieser Graphik ist zu entnehmen, dass die maximale Leistung aufgrund des geringeren Einspritzvolumens an Brennstoff mit zunehmendem W_A in erster Näherung linear abnimmt, wobei die Leistung ab 27 % Wasser bei den höheren drei Drehzahlen stärker gedrosselt wird. So erreicht der Motor mit einem $W_A = 0.09$ bei allen Drehzahlen 90 - 93 % der maximalen Leistung wie mit reinem Diesel ($W_A = 0.00$), 84 % mit $W_A = 0.18$ und 68 % mit $W_A = 0.27$. Erst mit einem $W_A = 0.36$ fällt die Leistung deutlicher um ca. 50 % und mit $W_A = 0.46$ um über 50 % gegenüber dem Referenzdiesel ab. Somit sinkt die Leistung mit 9 % und 18 % H_2O in geringerem Maß, als es durch den kleineren Brennwert zu erwarten war, d.h. im Umkehrschluss, dass durch Erhöhung des Einspritzvolumens um den jeweiligen Wasseranteil eine Leistungssteigerung von ungefähr 5 % erreicht werden kann. Auch mit 27 % H_2O erscheint durch eine entsprechende Ergänzung ein Leistungsausgleich möglich. Höhere Wasseranteile reduzieren die Leistung dagegen überproportional, aber nach einem Volumenausgleich sind nur mäßige Leistungseinbußen zu erwarten.

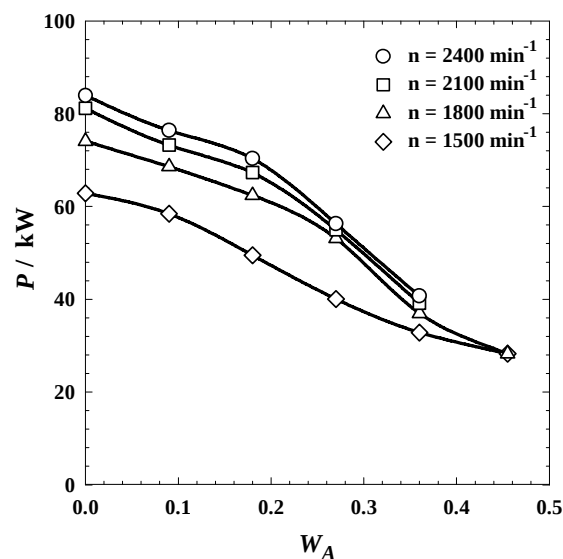


Abb. 44: Maximale Leistung. Für alle vier Drehzahlen (1500, 1800, 2100 und 2400 min^{-1}) wird die maximal erreichte Leistung bei den Volllastpunkten in Abhängigkeit des H_2O -Anteils der Kraftstoffe dargestellt.

2.3.3.3 Energie - Verbrauch

Von großer Bedeutung ist der Energieverbrauch der wasserhaltigen Treibstoffe im Vergleich zu reinem Diesel. So wurde der exakte Kraftstoffverbrauch mit einer Kraftstoffwaage in Gramm pro Kilowattstunde ermittelt. Abb. 45 zeigt in zwei Diagrammen die Kennlinien des gesamten spezifischen Kraftstoffverbrauchs in Abhängigkeit der eingestellten Last für eine niedrigere Drehzahl von $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ sowie für eine höhere von $n = 2400 \text{ min}^{-1}$. Wie dort

zu erkennen ist, nimmt die gesamte Menge des benötigten Treibstoffes kontinuierlich mit steigendem Wassergehalt der Mikroemulsionen zu. Eine genauere Betrachtung der Graphik für $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ zeigt, dass der Gesamtverbrauch der Mikroemulsion mit $\alpha = 0.90$ (9 % H_2O) im Vergleich zum reinen Diesel bei kleinen Lasten unverändert bleibt und bei mittleren und hohen Lasten um ca. 9 % ansteigt. Mit jeder weiteren Zunahme des Wasseranteils um 9 %-Punkte erhöht sich der Verbrauch jeweils um ca. 10 %, so dass dieser mit einem 36 %-igen Wasseranteil ($\alpha = 0.60$) bei kleinen Lasten das 1.3-fache und bei großen das 1.5-fache des reinen Diesels beträgt. Durch eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes auf 45 % ($\alpha = 0.50$) nimmt der Verbrauch stärker um weitere 16 bis 20 % zu. Mit einer Drehzahl von $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ wird ein ähnlicher Verlauf der Kennlinien gefunden, wobei der Anstieg des Gesamtverbrauchs mit ca. 12 bis 15 % je Erhöhungsschritt des Wasseranteils etwas größer als bei $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ ist.

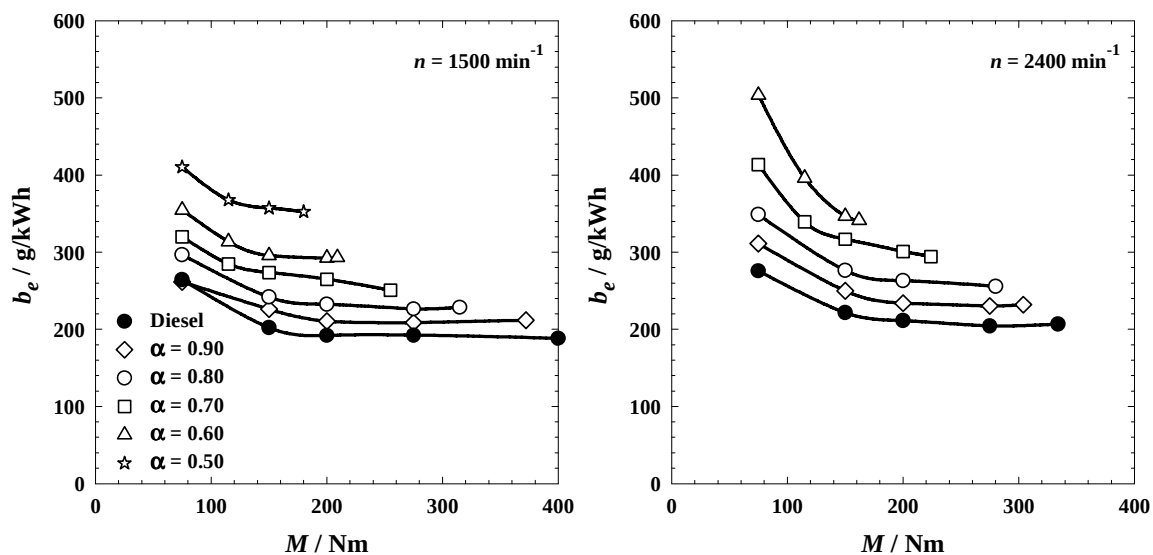


Abb. 45: Spezifischer Gesamt-Kraftstoffverbrauch. Diese beiden Graphiken zeigen den Verbrauch der gesamten Treibstoffmenge inklusive Wasser in Abhängigkeit der eingestellten Last M für eine niedrige Drehzahl von $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ (links) sowie für eine hohe von $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ (rechts).

Aufgrund des nicht brennbaren Wasseranteils der Mikroemulsionen ist dieser Verlauf zu erwarten. Zum Vergleich der Treibstoffe ist es deshalb erforderlich, den Wasseranteil herauszurechnen. So wird analog zu Abb. 45 der Verbrauch des brennbaren Kraftstoffes ohne Wasser für die beiden Drehzahlen $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ und $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ in Abb. 46 skizziert. Wie zu sehen ist, nimmt der korrigierte Verbrauch durch die wasserhaltigen Kraftstoffe bei der kleineren Drehzahl ab, während dieser bei der größeren nahezu gleich bleibt. Dabei sinkt der Verbrauch bei $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ insbesondere bei kleinen Lasteneinstellungen. So werden bei $M = 75 \text{ Nm}$ mit zunehmendem Wasseranteil 8 bis 15 % weniger verbraucht, während die Kennlinien im höheren Lastbereich oberhalb von 150 Nm aufeinander liegen. Auch bei der höheren Drehzahl von $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ liegen die Kennlinien aufeinander, wobei der

Verbrauch der Mikroemulsionen mit großen Wasseranteilen von 27 - 36 % bei kleinen Lasten sogar zunimmt.

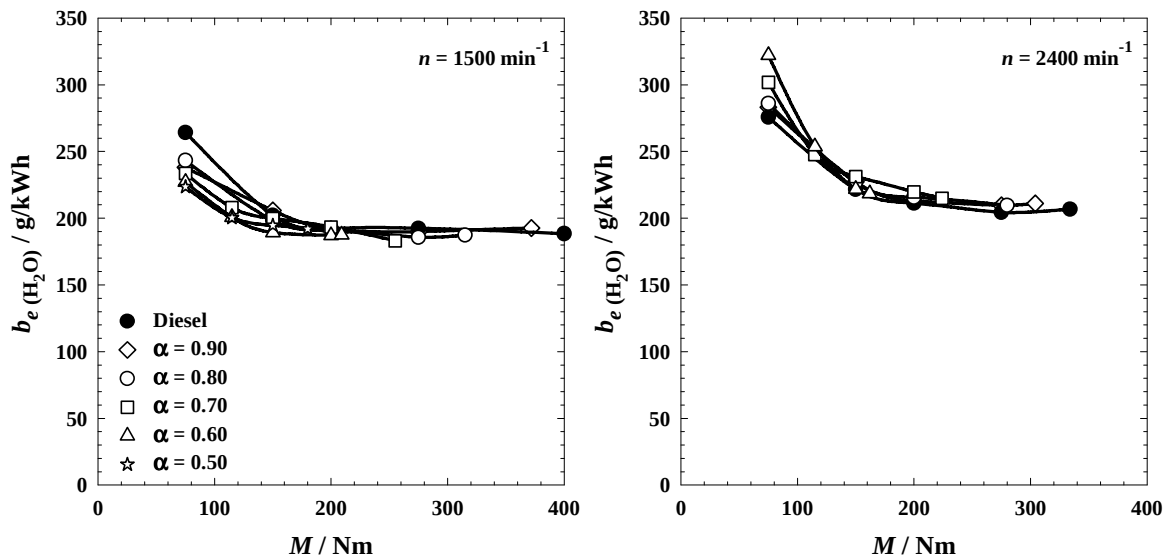


Abb. 46: Kraftstoffverbrauch ohne H_2O . Hier wird der Wasseranteil der Mikroemulsionen berücksichtigt und die Kennlinien des Kraftstoffverbrauches ohne Wasser in Abhängigkeit von der Last bei zwei jeweils konstanten Drehzahlen (1500 min^{-1} ; 2400 min^{-1}) aufgetragen.

Vor einer genaueren Analyse des spezifischen Kraftstoffverbrauches muss noch der kleinere Heizwert der Tensidmischung berücksichtigt werden, um den Verbrauch der Kraftstoff-Äquivalente vergleichen zu können. Dabei wird der untere Heizwert der Tensidmischung auf 75 % des Diesels abgeschätzt, wobei der Heizwert des Lutensol[®]TO5 etwas kleiner als der des Ammoniumoleates ist. Die Verdampfungsenthalpie des Wassers wird hier nicht beim unteren Heizwert abgezogen, da diese Energie von dem System zusätzlich aufgebracht werden muss. Die so berechneten Kraftstoff-Äquivalente werden in Abb. 47 in Abhängigkeit von der eingestellten Last und von dem Wasseranteil der Mikroemulsionen für alle jeweils konstanten Drehzahlen n (1500 min^{-1} , 1800 min^{-1} , 2100 min^{-1} und 2400 min^{-1}) dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Kennlinien aller Treibstoffe nahe zusammen liegen und bei kleinen Lasten höhere Verbrauchs-Werte aufweisen, welche mit zunehmender Last auf einen konstanten Wert sinken. Anzumerken ist, dass der verwendete Deutzmotor mit normalem Diesel in dem Lastbereich um 200 Nm besonders gut und effizient läuft, so dass der Diesel-Verbrauch bis zu einer Drehzahl von 2100 min^{-1} unterhalb von 200 g/kWh liegt.

In der Graphik für die Drehzahl $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ ist zu erkennen, dass der reale spezifische Verbrauch mit zunehmenden Wasseranteil bei kleinen Lasten sehr stark, bei großen Lasten in geringerem Maße abnimmt. Dabei wird im Vergleich zum reinen Diesel der Verbrauch durch die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.90$ (9 % H_2O) um ca. 3 % bei hohen Lasten bis ca. 12 % bei niedrigen Lasten reduziert. So sinkt der Kraftstoffbedarf bei $M = 200 \text{ Nm}$ von 192.1 auf 186.4 g/kWh und bei $M = 75 \text{ Nm}$ von 264.3 auf 231.5 g/kWh.

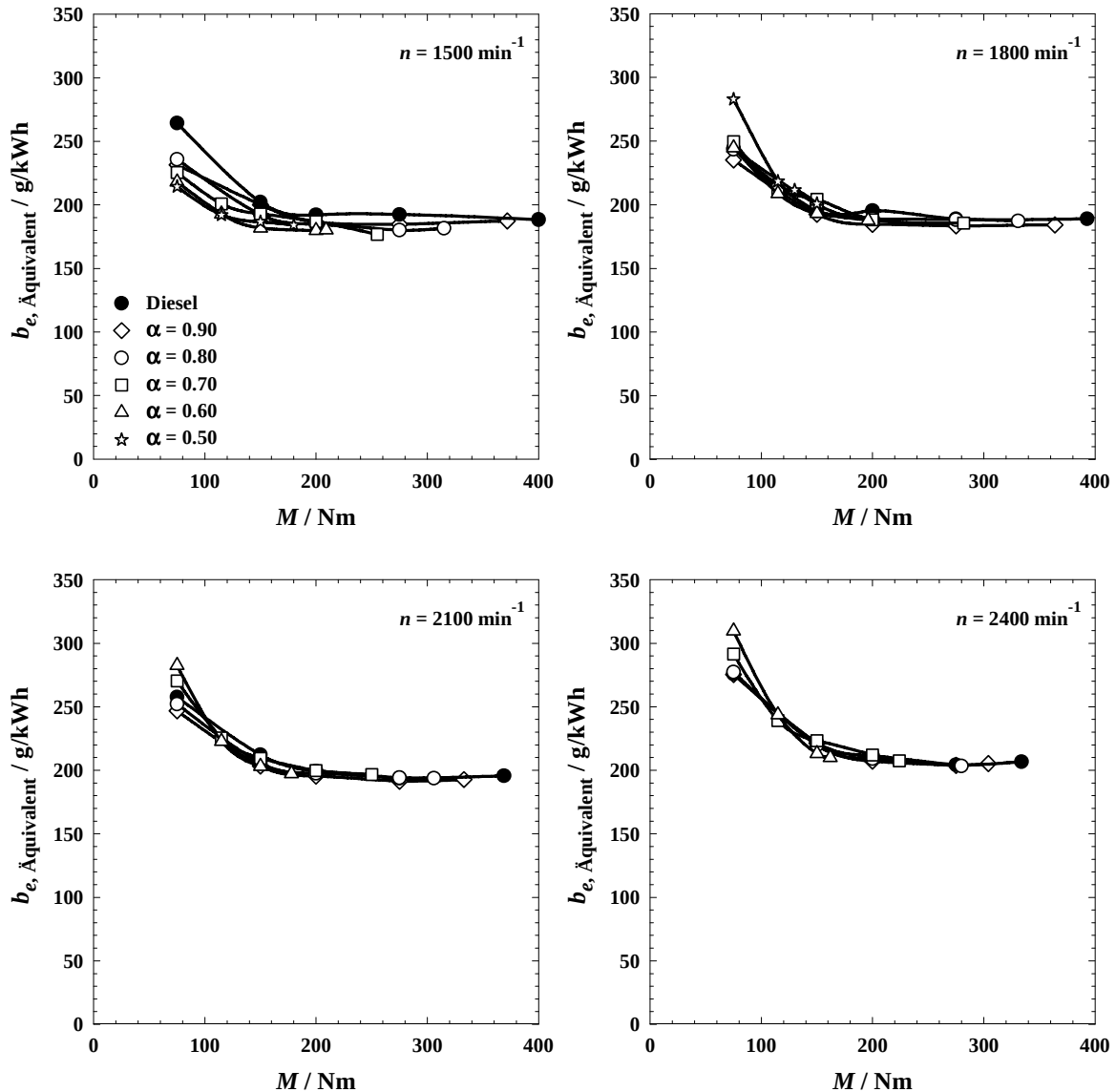


Abb. 47: Die Kraftstoff-Äquivalente berücksichtigen sowohl das Wasser als auch den niedrigeren Brennwert der Tenside und stellen somit ein reales Maß für den Energieverbrauch dar. Bei hohen Drehzahlen und großen Lasten verbrennen die Mikroemulsionen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®] TO5/Ammoniumoleat im Vergleich zum Diesel energieneutral. Bei kleinen Lasten und niedrigen Drehzahlen wird der Energieverbrauch mit zunehmendem Wasseranteil der Mikroemulsion reduziert.

Mit dem doppelten Wasseranteil in der $\alpha = 0.80$ - Mikroemulsion werden ähnliche Werte gemessen, wobei der Verbrauch bei hohen Lasten um ca. 4 - 6 % gesenkt wird. Dabei wurde für $M = 200 \text{ Nm}$ ein Verbrauch von 184.8 g/kWh und für $M = 275 \text{ Nm}$ mit 180.1 gegenüber 192.4 g/kWh für reinen Diesel ein besonders niedriger Wert ermittelt. Auch größere Wasseranteile führen bei mittleren und hohen Lasten nur geringfügig zu weiteren Änderungen, während bei kleinen Lasten der Verbrauch mit zunehmendem Wasseranteil weiter abnimmt. So wird bei einer Lasteneinstellung von 75 Nm mit einem $\alpha = 0.70$ eine Reduzierung von 15 % auf 225.6 g/kWh erreicht. Für diese Probe wurde für den Volllastpunkt bei 255 Nm mit 176.8 g/kWh der niedrigste spezifische Verbrauch der

gesamten Messreihe gefunden. Im Vergleich zur Diesel-Kennlinie entspricht dieser Wert einer Reduzierung von rund 8 %. Durch eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes auf $\alpha = 0.60$ werden bei der Last von 200 Nm mit 179.9 g/kWh 6 % weniger als bei der Verbrennung von reinem Diesel benötigt. Bei kleinen Lasten wird der Kraftstoff-Verbrauch um 17.5 % verringert. Die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.50$ führt zwar zu einer Verminderung um bis zu 19 %, also ca. um 1/5 bei kleinen Lasten, weist aber schon bei mittleren Lasten einen größeren Verbrauch als die Probe mit 36 % Wasser auf, welche bei dieser Drehzahl von $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ am effizientesten verbrennt.

Wird die Drehzahl auf 1800 Nm erhöht, werden für die wasserhaltigen Treibstoffe nur noch kleine Effizienzsteigerungen beobachtet. So reduziert sich der Kraftstoffverbrauch der Probe bei $\alpha = 0.90$ um 3 - 5 %, während sich die Proben von $\alpha = 0.80$ bis $\alpha = 0.60$ im Vergleich zum reinen Diesel fast energieneutral verhalten. Lediglich bei einer Lasteinstellung von 200 Nm verringert sich der Verbrauch dieser drei Mikroemulsionen um ca. 3 - 4 %. Mit einem $\alpha = 0.50$ werden dagegen bei mittleren Lasten 3 % und bei kleinen sogar 16 % mehr Brennstoff für die gleiche Leistung benötigt. 45 % Wasser in der Mikroemulsion führen somit zu einer ineffizienteren Verbrennung bei dieser Drehzahl. Bei einer weiteren Erhöhung von n auf 2100 min^{-1} fallen die Kennlinien aller Proben von reinem Diesel bis $\alpha = 0.60$ ab einer Last von 200 Nm zusammen und weisen im Vergleich zum reinen Diesel auf eine energieneutrale Verbrennung hin. Bei kleinen Lasten senkt die Mikroemulsionen mit $\alpha = 0.90$ den Verbrauch um ca. 4 % und mit $\alpha = 0.80$ um 2 %, während dieser bei $M = 75 \text{ Nm}$ mit $\alpha = 0.70$ um 5 % und mit $\alpha = 0.60$ um 10 % gesteigert wird. Auch bei einer hohen Drehzahl von 2400 min^{-1} liegen alle Kennlinien nahezu übereinander, so dass von einer verbrauchsneutralen Verbrennung ausgegangen werden kann. Lediglich bei der kleinen Last von 75 Nm nimmt der Verbrauch bei $\alpha = 0.70$ gegenüber reinem Diesel um 6 % und bei $\alpha = 0.60$ um 12 % zu, wobei letztere Sample bei $M = 150 \text{ Nm}$ um 4 % günstiger verbrennt. Der Trend, der bei kleinen Lasten mit zunehmendem Wassergehalt zum sinkenden Kraftstoffverbrauch führt, kehrt sich somit durch Erhöhung der Drehzahl schrittweise um.

Während also die Mikroemulsionen mit Wasseranteilen von 9 % bis 36 % bei höheren Drehzahlen und größeren Lasten im Vergleich zum Referenzdiesel energieneutral verbrennen, wird der Verbrauch an Kohlenwasserstoffen und damit der CO_2 -Ausstoß bei niedrigeren Drehzahlen insbesondere bei kleinen Lasten reduziert, wobei je nach Last Einsparungen in der Größenordnung von 5 - 19 % möglich sind. Bezogen auf den spezifischen Kraftstoffverbrauch liegt der optimale Wasseranteil zwischen 18 und 36 %.

2.3.3.4 Die CO₂ - Bilanz

Der Kraftstoffverbrauch steht in direktem Zusammenhang mit dem Ausstoß des klimaschädlichen Treibhausgases CO₂. Dieser ergibt sich aus den kohlenstoffhaltigen Bestandteilen (Diesel, Tenside, Ammoniumacetat) nach Gl. 1. Dabei wurde vereinfachend Diesel dem Dekan gleichgesetzt und angenommen, dass im Idealfall jedes C-Atom zu einem CO₂-Molekül oxidiert. Da neben CO₂ auch CO und HC bei der Verbrennung entstehen, ist der CO₂-Ausstoß somit etwas kleiner als durch diese konservative Berechnung ermittelt wurde. So entstehen aus je 1.00 g der Komponenten Diesel mit 10 C-Atomen pro Molekül ca. 3.10 g CO₂, aus Lutensol®TO5 mit 23 C-Atomen ca. 2.41 g, aus Ammoniumoleat mit 18 C-Atomen ca. 2.65 g sowie aus Ammoniumacetat mit 2 C-Atomen ca. 1.14 g.

$$m_{\text{CO}_2} = b_e \cdot M_{\text{CO}_2} \cdot \left[\frac{(1-\gamma) \cdot \alpha}{M_{\text{Dekan}}} \cdot 10 + \frac{\gamma \cdot (1-\delta)}{M_{\text{C}_{13}\text{E}_5}} \cdot 23 + \frac{\gamma \cdot \delta}{M_{\text{NH}_4\text{Oleat}}} \cdot 18 + \frac{(1-\gamma) \cdot (1-\alpha) \cdot \varepsilon}{M_{\text{NH}_4\text{OAc}}} \cdot 2 \right] \quad (1)$$

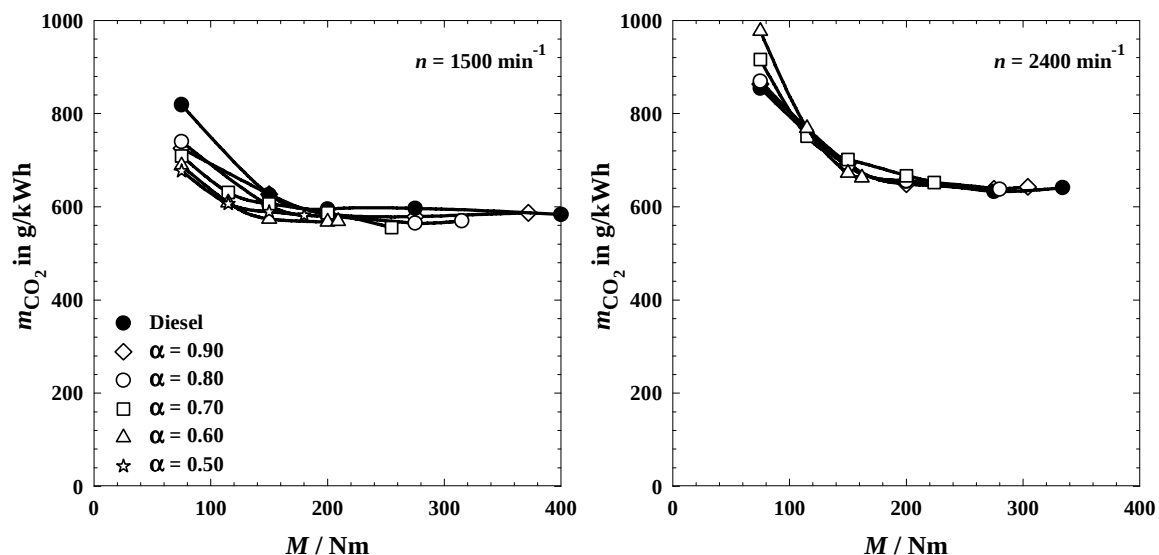


Abb. 48: Der CO₂-Ausstoß wurde aus dem Kraftstoffverbrauch berechnet und für die beiden Drehzahlen von $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ (links) und $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ (rechts) in Abhängigkeit der eingestellten Last und von dem H₂O-Anteil des Treibstoffes dargestellt.

Die Kennlinien der CO₂-Emissionen werden in Abb. 48 sowohl für eine niedrige Drehzahl (1500 min^{-1}) als auch für eine hohe (2400 min^{-1}) gezeigt. Analog zum Energieverbrauch wird bei der hohen Drehzahl für jede Mikroemulsion mit 9 - 36 % H₂O nahezu über den gesamten Lastbereich die gleiche CO₂-Menge emittiert wie bei der Verbrennung des Referenzdiesels. Lediglich bei der kleinsten eingestellten Last von 75 Nm werden 7 % mit $\alpha = 0.70$ und mit $\alpha = 0.60$ 14 % mehr CO₂ pro kWh ausgestoßen. Bei mittleren und hohen Lasten lag die CO₂-Produktion aller Samples in der Größenordnung um 650 g/kWh. Bei der niedrigen Drehzahl lag diese unterhalb von 600 g/kWh bei höheren Lasten, wobei mit zunehmendem Wasseranteil weniger CO₂ entwickelt wird. So nimmt die Emission ab 200 Nm um 2 - 5 %

und bei der mittleren Last von 150 Nm um bis zu 8 % ab. Bei kleinen Lasten ist die CO₂-Einsparung mit zunehmendem Wasseranteil besonders groß. Dabei wurde schon mit $\alpha = 0.90$ eine CO₂-Reduzierung von 11 % beobachtet, welche mit $\alpha = 0.70$ auf 13 % und mit $\alpha = 0.50$ sogar auf 17 % gesteigert wurde.

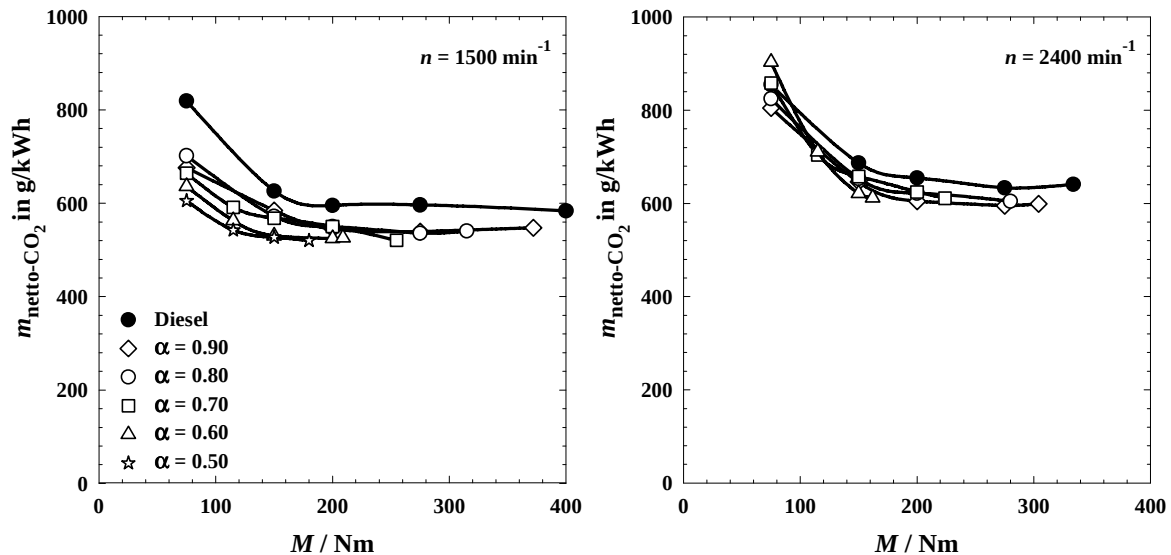


Abb. 49: Mit der CO₂-Bilanz werden die Komponenten Oleat und Acetat berücksichtigt, welche auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen werden und somit CO₂-neutral sind.

Während Abb. 48 den maximalen CO₂-Ausstoß während der Verbrennung wiedergibt, wird durch die CO₂-Bilanz (Abb. 49) die tatsächliche Netto-CO₂-Emission erfasst. Dazu wurden die Komponenten des Kraftstoffes berücksichtigt, welche auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen wurden, und welche somit bei der Verbrennung nur soviel CO₂ freisetzen, wie vorher durch Photosynthese aus der Atmosphäre gebunden worden ist. Somit sind solche Stoffe nahezu CO₂-neutral. Das ionische Tensid Ammoniumoleat basiert auf Ölsäure, welche aus natürlichen Fettsäure-Triglyceriden, also aus Bioölen wie z.B. Rapsöl hergestellt wird. Neben dieser Komponente ist auch das in geringen Mengen eingesetzte Ammoniumacetat CO₂-neutral. Durch die Darstellung der CO₂-Bilanz für zwei Drehzahlen (1500 und 2400 min⁻¹) in Abb. 49 ist zu erkennen, dass die Netto-CO₂-Emissionen nicht nur bei niedrigen Drehzahlen und kleinen Lasten mit zunehmendem Wassergehalt der Mikroemulsionen erheblich um bis zu 1/4 gegenüber reinem Diesel reduziert, sondern dass diese auch bei größeren Lasten und kleinen Drehzahlen in der Größenordnung von 10 % sowie bei hohen Drehzahlen über den gesamten Lastbereich um bis zu 6 % abgesenkt werden. Dabei nimmt die Reduzierung in Analogie zum Kraftstoffverbrauch bei hohen n mit sinkendem α ab.

Eine genauere Betrachtung des Diagramms für $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ zeigt, dass die Kennlinien der beiden Proben mit $\alpha = 0.90$ und $\alpha = 0.80$ nahezu den gleichen Verlauf aufweisen. Dabei wird

der CO₂-Ausstoß mit diesen Proben im Vergleich zum Referenzdiesel bei hohen Lasten um 10 % von 596 auf 536 g/kWh bei $M = 275$ Nm reduziert. Während dieser bei Lasten um 200 Nm in ähnlichem Umfang um 8 - 9 % gesenkt wird, ist die Abnahme bei kleinen Lasten erheblich größer. So werden bei $M = 75$ Nm statt 819 nur 676 g/kWh, also 17 % weniger CO₂ emittiert. Durch Erhöhung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.70$ sinkt der CO₂-Wert bei kleinen Lasten um 19 % gegenüber Diesel, während die Kennlinie bei mittleren Lasten auf die der vorhergehenden Mikroemulsionen trifft. Eine weitere CO₂-Reduzierung wird mit $\alpha = 0.60$ erreicht. So fällt der Wert bei kleinen Lasten um 22 % auf 636 g/kWh (75 Nm) und bei hohen um 12 % auf 525 g/kWh (200 Nm). Die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.50$ führt zu einer Absenkung von 13 % bei mittleren und bis zu 26 % bei niedrigen Lasten, so dass der CO₂-Wert bei 75 Nm auf 605 g/kWh abfällt. Die Graphik für $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ deutet auf kleinere Reduzierungen der insgesamt mit der Drehzahl angestiegenen Netto-CO₂-Emissionen gegenüber dem Referenzkraftstoff hin. So nehmen diese mit $\alpha = 0.90$ bei allen Lasten um ca. 6 % ab. Dem gegenüber werden mit $\alpha = 0.80$ nur Absenkungen von ca. 4 - 5 % erreicht. Die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$ verhält sich wie die mit $\alpha = 0.80$. Lediglich bei der kleinen Last von 75 Nm ist gegenüber Diesel kein Unterschied zu erkennen. Während sich der Netto-CO₂-Ausstoß mit $\alpha = 0.60$ bei der kleinsten Lasteinstellung um 6 % erhöht, nimmt dieser bei der mittleren Last von 150 Nm um 9.5 % ab. Anzumerken ist, dass bei einem konstanten Tensidmassenbruch von $\gamma = 0.10$ der verschiedenen Mikroemulsion der Anteil des Ammoniumoleates im Verhältnis zum Diesel mit steigendem Wasseranteil zunimmt, so dass sich im Gegensatz zum Energieverbrauch die Netto-CO₂-Emissionen auch bei hohen α erheblich verbessern. Wenn das nichtionische Tensid (C₁₃E₅) auch aus nachwachsenden Recourcen wie z.B. aus Kokosöl hergestellt wird, sinkt der Eintrag von CO₂ in die Atmosphäre entsprechend noch deutlicher.

2.3.3.5 NO_x - Emissionen

Neben dem Energieverbrauch ist der Schadstoffausstoß durch die motorische Verbrennung der Kraftstoffe von großem Interesse. So wurden die Emissionen von NO_x, den Vorläuferstoffen von Bodennahem Ozon, im Abgas gemessen und in Abhängigkeit von der Last und dem Wassergehalt der Treibstoffe aufgetragen. In jeder Graphik aus Abb. 50 sind die Kennlinien bei jeweils einer konstanten Drehzahl (1500 min⁻¹, 1800 min⁻¹, 2100 min⁻¹ und 2400 min⁻¹) abgebildet, wobei die Kennlinien für alle Drehzahlen gleichartige Trends aufweisen. Während der NO_x-Ausstoß mit zunehmender Lasteinstellung stark ansteigt, sinkt dieser mit steigender Drehzahl wieder ab. Die höchsten Belastungen wurden für den reinen Diesel gemessen, welche eine lastabhängige Größenordnung von 450 - 1250 ppm für $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ und von 300 - 700 ppm für $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ einnehmen. Die Mikroemulsionskennlinien verlaufen nahezu parallel zur Kennlinie des Referenzdiesels bei niedrigeren NO_x-Werten, so dass die prozentuale Reduzierung bei kleinen Lasten tendenziell

größer ist. Dabei nehmen die Emissionen mit zunehmendem Wasseranteil in erheblichem Umfang ab.

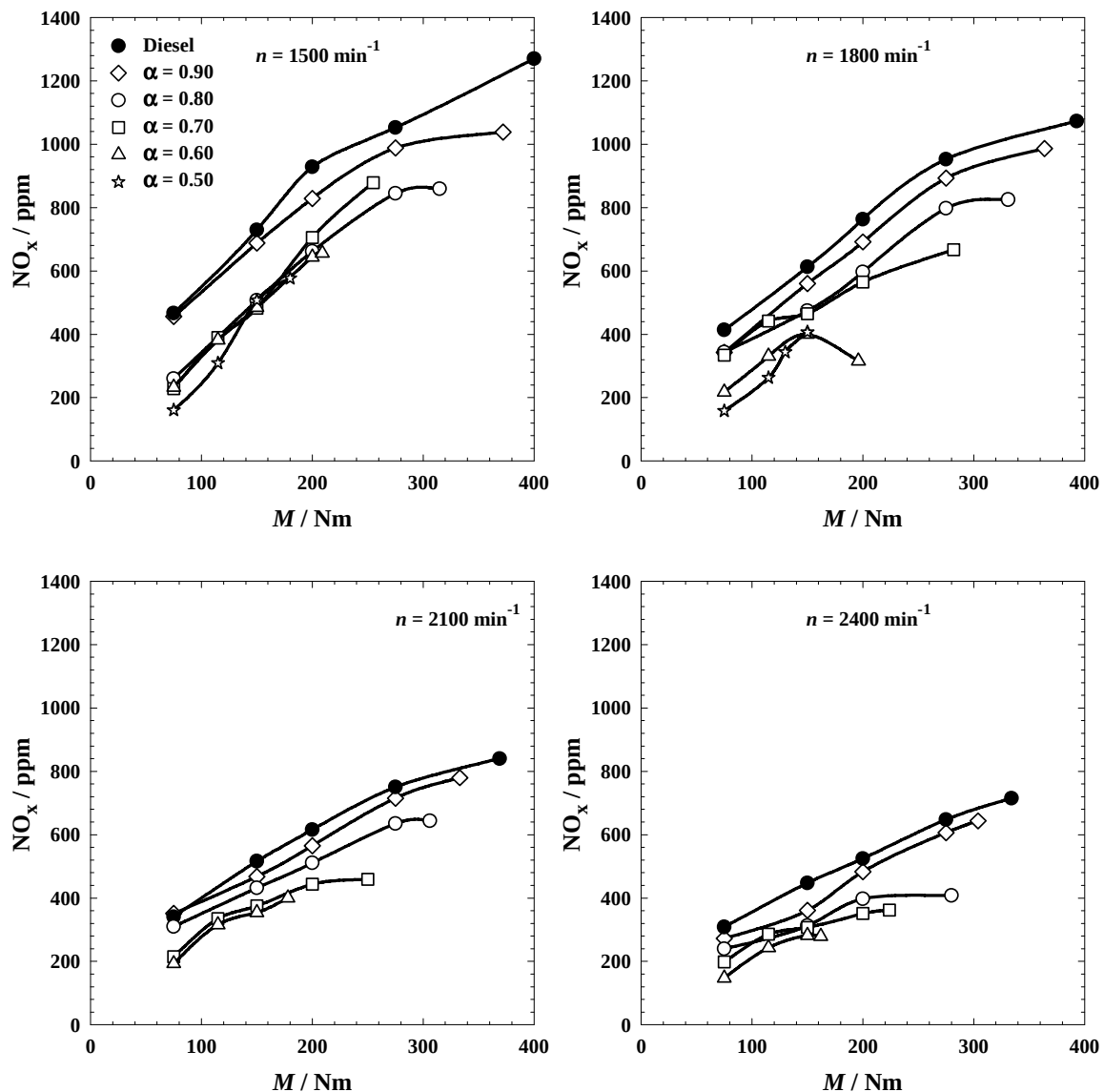


Abb. 50: Die Emissionen von NO_x werden in Abhängigkeit der Last für vier Umdrehungszahlen ($1500, 1800, 2100$ und 2400 min^{-1}) dargestellt. In jeder Graphik sind die Kennlinien für die Treibstoffe mit variierendem Wassergehalt abgebildet. Wie zu erkennen ist, wird der NO_x -Ausstoß mit zunehmendem Wasseranteil der $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/Ammoniumoleat - Mikroemulsionen je nach Last um 20 bis 60 % reduziert.

Schon mit 9 % H_2O in der Mikroemulsion ($\alpha = 0.90$) nehmen die NO_x -Werte in einer Größenordnung von ca. 5 % bei hohen Lasten und von über 10 % bei mittleren bis ca. 20 % (bei kleinen Lasten) ab, wobei für $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ entgegen dem Trend mit zunehmender Last größere prozentuale NO_x -Reduzierungen gefunden wurde. Verdoppelt sich der Wasseranteil der Mikroemulsion auf $\alpha = 0.80$, so werden die Emissionen erheblich um ca. 20 % bis 45 % bei $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ und $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ reduziert. Diese Abnahme fiel bei den beiden mittleren Drehzahlen mit 15 - 25 % kleiner aus. Mit $\alpha = 0.70$ wurden ähnliche, leicht stärkere

Verminderungen beobachtet. Dabei sinken die Werte für NO_x gegenüber der Verbrennung von reinem Diesel für $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ zwar um 50 % bei kleinen Lasten, aber bei $M = 200 \text{ Nm}$ liegt die Kennlinie schon bei höheren Werten als die von $\alpha = 0.80$. Bei $n = 1800 \text{ min}^{-1}$ wurden Reduzierungen von 20 - 30 % in umgekehrtem Trend und bei den beiden höheren Drehzahlen regulär von 30 - 40 % beobachtet. Höhere Wasseranteile führen nur noch zu geringfügigen Verbesserungen. Lediglich bei einer Umdrehungszahl von 1800 min^{-1} wird noch eine weitere deutliche Absenkung der NO_x -Werte bis zu 60 % bei $M = 196 \text{ Nm}$ mit $\alpha = 0.60$ beobachtet. Mit Ausnahme dieses Wertes nehmen die Emissionen mit dieser Probe für alle Drehzahlen von 30 % bei größeren Lasten bis 50 % bei kleineren ab. Durch Steigerung des Wassergehaltes auf $\alpha = 0.50$ wird die NO_x -Belastung um 30 % bis 65 % reduziert.

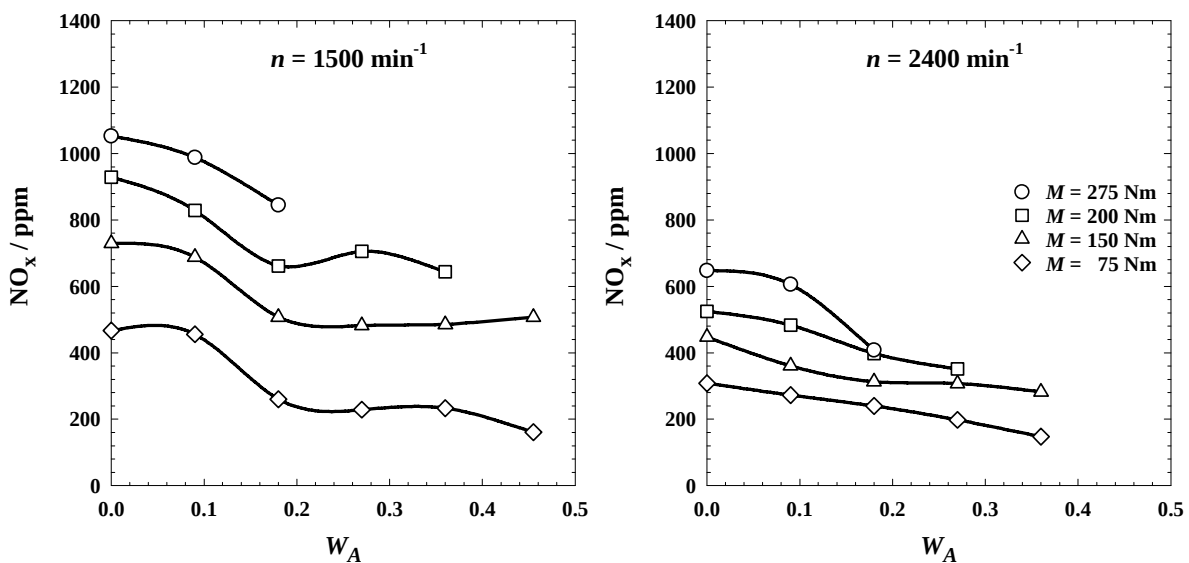


Abb. 51: Die Emissionen von NO_x werden in Abhängigkeit des Wasseranteils W_A der Kraftstoffe für je vier Lasteneinstellungen bei einer niedrigen und bei einer hohen Drehzahl dargestellt.

In einer weiteren Auftragung werden die gleichen Emissionswerte für vier ausgewählte konstante Lasten (75, 150, 200 und 275 Nm) in Abhängigkeit des Wassergehaltes W_A der Mikroemulsion bei zwei exemplarischen Drehzahlen (1500 und 2400 min^{-1}) dargestellt (Abb. 51). Durch diese Auftragung wird der oben beschriebene Trend verdeutlicht, nach dem die NO_x -Werte mit zunehmendem H_2O -Anteil erheblich abgesenkt werden. Unter Berücksichtigung aller Messwerte erweisen sich die Mikroemulsionen mit $\alpha = 0.60$ bis 0.70 , also mit Wasseranteilen von 27 - 36 % in Bezug auf die NO_x -Emissionen als besonders günstig. Dabei lassen sich zwar mit $\alpha = 0.60$ etwas bessere Werte erzielen, aber $\alpha = 0.70$ erscheint für Anwendungen geeigneter, da der geringere Wasseranteil kleinere technische Änderungen erfordert.

2.3.3.6 Ruß - Emissionen

Als Maß für die Emissionen von Ruß-Partikel wurde die Filter-Smoke-Number (FSN) des Abgases bestimmt. Diese Messwerte werden in den Graphiken der Abb. 52 in Abhängigkeit von der eingestellten Last M bei jeweils einer konstanten Drehzahl n (1500 min^{-1} , 1800 min^{-1} , 2100 min^{-1} und 2400 min^{-1}) dargestellt. Anhand der Kennlinien ist bei allen Drehzahlen zu erkennen, dass die Ruß-Entwicklung mit zunehmendem Wasseranteil der Mikroemulsion deutlich abnimmt. Dabei führen schon kleine Wasseranteile zu großen Effekten, so dass die Verbrennung ab 27 % H_2O als nahezu rußfrei bezeichnet werden kann.

Bei genauerer Betrachtung der Graphik für die Drehzahl $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ ist zu erkennen, dass die FSN bei der Verbrennung von reinem Diesel, ausgehend von einem FSN-Wert von 0.12 bei 75 Nm mit zunehmender Last stark, fast linear zunimmt und sehr hohe Werte bis zu 1.33 bei 400 Nm einnimmt. Die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.90$, also mit einem kleinen H_2O -Gehalt reduziert den Ruß schon deutlich. So wird die FSN sogar bei einer Last von 200 Nm im Vergleich zum reinen Diesel von 0.58 auf 0.22, also um rund 60 % gesenkt. Dabei durchläuft diese Kennlinie wie alle folgenden bei dieser Drehzahl ein lokales Minimum bei 200 Nm, so dass die FSN bei 150 Nm mit 0.25 zwar etwas größer, aber im Vergleich zum Diesel mit 0.38 um 1/3 kleiner ist. Erst oberhalb von 200 Nm zeigt diese Kennlinie einen deutlichen Anstieg, wobei die FSN-Werte von 0.41 bei 275 Nm eine Reduzierungen von 50 % und die von 0.88 bei Volllast (372 Nm) eine von ca. 30 % entspricht. Dieser Anstieg wird mit der Mikroemulsion mit $\alpha = 0.80$ nur noch in sehr geringem Maße beobachtet, wobei die FSN im Vergleich zu $\alpha = 0.90$ nochmals deutlich kleinere Werte einnimmt. So fällt die FSN bei hohen Lasten gegenüber dem Referenzdiesel um 80 % und beträgt bei 275 Nm 0.16. Auch bei kleinen Lasten sinkt die Rußbelastung um 40 bis 60 % auf z.B. 0.07 bei 75 Nm. Die niedrigste Emission wurde bei 200 Nm mit nur 0.09, also mit einer Reduzierung von 86 % gefunden. Durch Erhöhung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.70$ werden nur noch sehr kleine FSN-Werte zwischen 0.03 (75 Nm und 200 Nm) und 0.06 (255 Nm), also nahe der Nachweisgrenze bei Null gemessen. Somit nehmen die Ruß-Emissionen um 75 % bei kleinen (75 Nm), um 90 % bei mittleren (150 Nm) und sogar um 95 % bei höheren Lasten (200 Nm) ab. Die Kennlinie für die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.60$ liegt fast bei den gleichen Werten wie die für $\alpha = 0.70$. Lediglich bei 200 Nm wurde mit einem minimalen FSN-Wert von 0.01 im Rahmen der Messgenauigkeit eine Reduzierung von 98 % erzielt. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.50$ führt zu sehr niedrigen Ruß-Werten zwischen 0.03 (75 Nm) und 0.10 (150 Nm), welche zwar einer Absenkung von ca. 75 % gegenüber Diesel entsprechen aber im Vergleich zu Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$ wieder ungünstiger ausfallen.

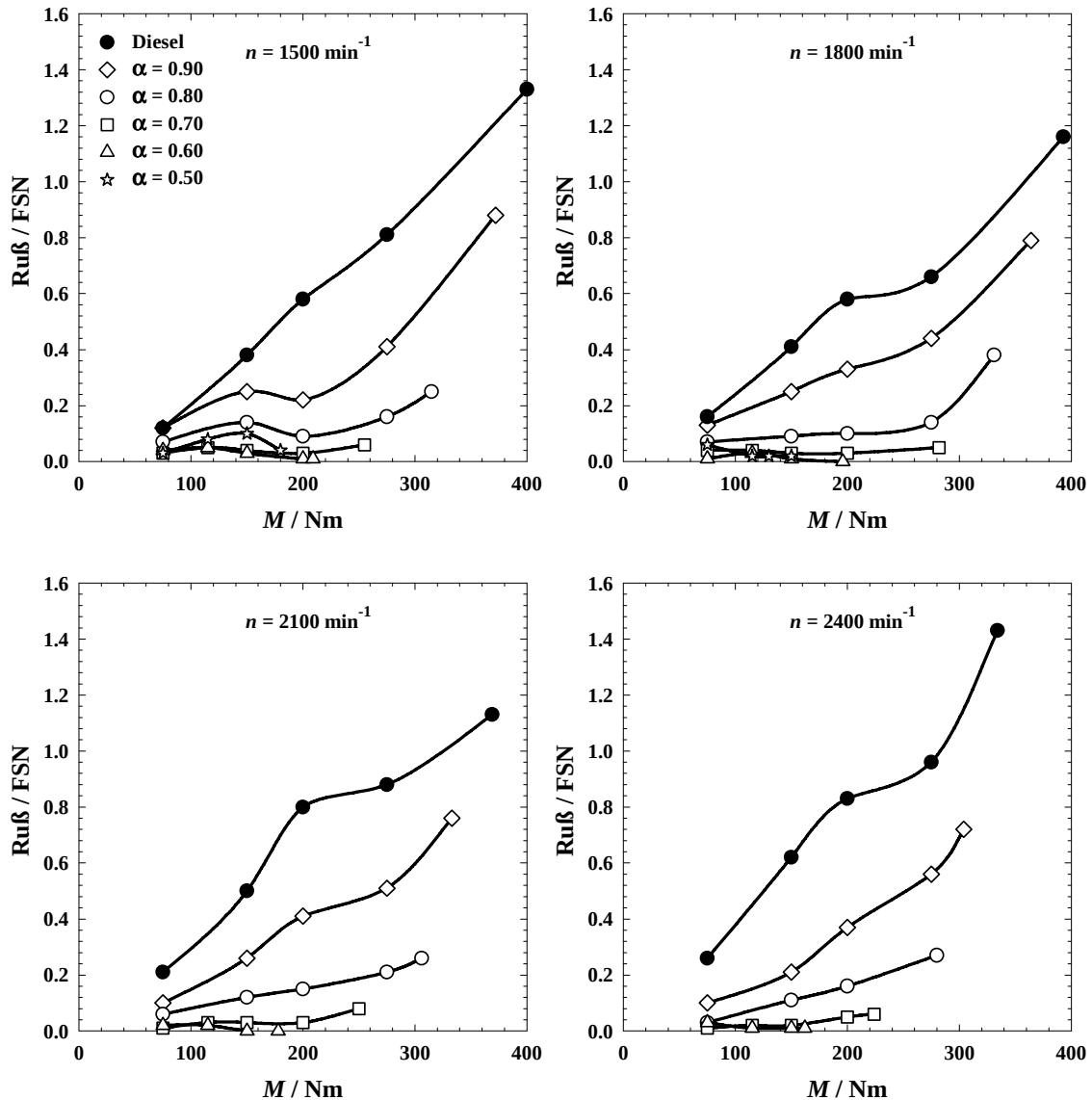


Abb. 52: Die Emissionen von Ruß sind als FSN-Werte (Filter-Smoke-Number) bei jeweils konstanten Drehzahlen in Abhängigkeit von der Last und dem Wasseranteil der Mikroemulsionen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/Ammoniumoleat abgebildet. Anhand der Kennlinien ist zu sehen, dass mit zunehmendem Wasseranteil weniger Ruß bei der Verbrennung gebildet wird.

Der Verlauf der Kennlinien ist bei den drei höheren Umdrehungszahlen sehr ähnlich und weist die gleichen Trends auf, wobei die Messwerte mit zunehmender Drehzahl etwas ansteigen und kein lokales Minimum gefunden wurde. So wurden bei $n = 1800 \text{ min}^{-1}$ mit der Mikroemulsion mit $\alpha = 0.90$ Reduzierungen zwischen 20 % (75 Nm) und 40 % (200 Nm) und mit $\alpha = 0.80$ zwischen 55 % und 80 % gemessen. Während diese beiden Kennlinien bei höheren Lasten wieder ansteigen, verläuft die Kennlinie mit $\alpha = 0.70$ auch bei dieser Drehzahl bei konstant niedrigen Werten zwischen 0.03 und 0.05 und weist somit auf eine Absenkung der Rußbelastung von 75 % bei kleinen bis 95 % bei großen Lasten hin. Während mit $\alpha = 0.60$ noch stärkere Verminderungen von 94 - 98 % gemessen wurden, nehmen die Belastungen mit $\alpha = 0.50$ wieder leicht zu. Auch bei der höheren Drehzahl von

$n = 2100 \text{ min}^{-1}$ wird der Rußausstoß mit $\alpha = 0.90$ um ca. 50 % (40 % bei 275 Nm) sowie mit $\alpha = 0.80$ um 70 bis 80 % reduziert. Durch die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$ wurden Absenkungen von 95 % erreicht, während mit $\alpha = 0.60$ teilweise kein Ruß mehr messbar war. Nach einer weiteren Steigerung der Drehzahl auf $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ wurden mit $\alpha = 0.90$ im Vergleich zum Referenzdiesel 40 bis 65 % kleinere FSN-Werte gefunden. Mit $\alpha = 0.80$ nehmen diese um 70 bis 90 %, mit $\alpha = 0.70$ um 94 - 97 % sowie mit $\alpha = 0.60$ um bis zu 98 % ab. Somit werden mit steigender Drehzahl insbesondere bei kleinen Lasten größere prozentuale Reduzierungen der FSN-Werte erzielt.

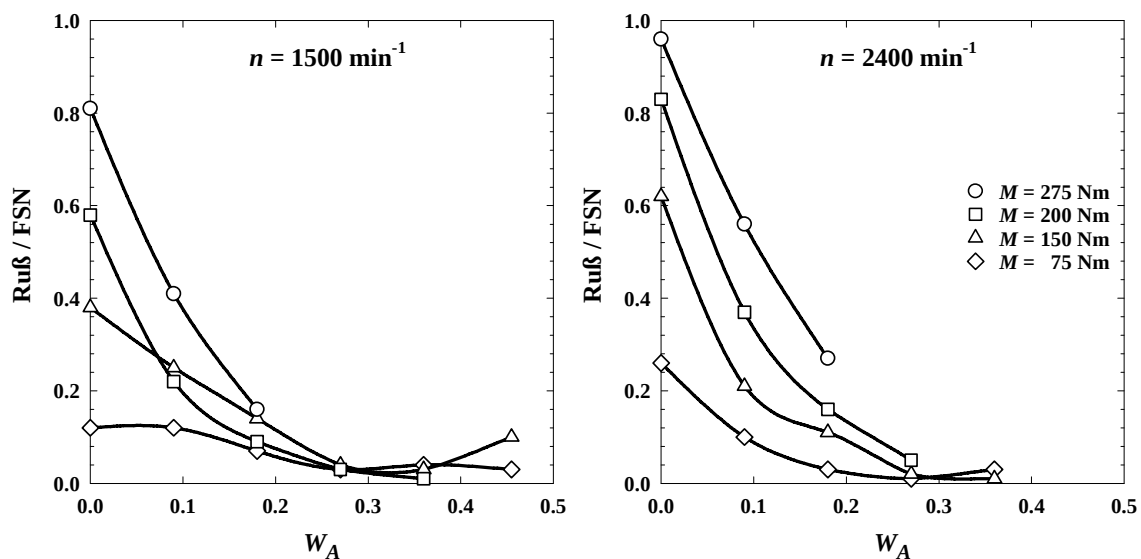


Abb. 53: Die FSN-Werte werden in Abhängigkeit des Wasseranteils W_A der Kraftstoffe für je vier Lasteneinstellungen bei einer niedrigen und einer hohen Drehzahl dargestellt. Schon bei kleinen H_2O -Anteilen wird der Ruß-Ausstoß erheblich reduziert.

Analog zu den NO_x -Emissionen werden die FSN-Werte in einer weiteren Abbildung gegen den Wasseranteil W_A aufgetragen (Abb. 53). Dabei werden die Emissionen durch die Verbrennung der Mikroemulsionen bei vier konstanten Lasten (75, 150, 200 und 275 Nm) jeweils bei einer niedrigen und bei einer hohen Drehzahl (1500 und 2400 min^{-1}) miteinander verglichen. In beiden Graphiken ist anhand der mit zunehmendem Wasseranteil steil abfallenden Kurven der oben beschriebene Trend gut zu erkennen, dass schon mit geringen Mengen H_2O im Kraftstoff enorme Reduzierungen des messbaren Rußes erreicht werden. Wie zu sehen ist, verbrennen die Kraftstoffe ab einem Wassergehalt von $W_A = 0.27$ ohne Rußbildung. Somit liegt der optimale Wasseranteil, bezogen auf die FSN für alle Drehzahlen ungefähr bei 27 %, da höhere Wasseranteile nur noch zu sehr geringfügigen Verbesserungen führen.

2.3.3.7 Beschleunigungsversuche mit transientem Motoren-Betrieb

Neben den umfangreichen Untersuchungen bei stationären Betriebspunkten wurde in einem weiteren Experiment ein Beschleunigungsversuch mit transientem Betrieb durchgeführt, wobei die bewährte Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$ mit reinem Diesel verglichen wurde. Dazu wurde ein 191 KW MAN-Motor mit 10 dm^3 Hubraum, 5 Zylinder sowie mit maximalem Drehmoment von $M = 1050 \text{ Nm}$ und maximaler Drehzahl von $n = 2000 \text{ min}^{-1}$, welcher üblicherweise in Bussen und Nutzfahrzeugen verwendet wird, bei einem konstanten Drehmoment von 600 Nm derart beschleunigt, dass die Drehzahl innerhalb von ca. 8 s von $n = 900 \text{ min}^{-1}$ auf $n = 1900 \text{ min}^{-1}$ angehoben wurde. Gleichzeitig wurde die Abgastrübung als Maß für die Rußbildung mit einem Opazimeter beobachtet. Dieser Versuch wurde sowohl mit eingeschalteter als auch mit ausgeschalteter elektronischer Einspritzmengenbegrenzung (emb) ausgeführt.

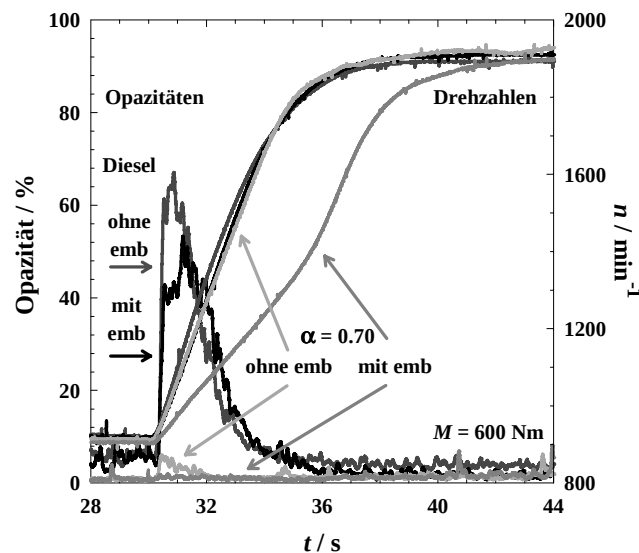


Abb. 54: Transienter Betrieb des Motors. Aufgetragen ist die Opazität während einer Beschleunigung von $n = 900 \text{ min}^{-1}$ auf $n = 1900 \text{ min}^{-1}$ bei einem konstanten Drehmoment von $M = 600 \text{ Nm}$ gegen die Zeit. Dabei wird die Abgastrübung mit und ohne Einspritzmengenbegrenzung (emb) durch die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$ im Vergleich zum Referenzdiesel um über 95 % reduziert.

In Abb. 54 werden die Drehzahlen und Opazitäten während der Beschleunigung in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. So ist anhand der Referenzdieselskurven zu erkennen, dass mit Beginn der Beschleunigung eine erhebliche Abgastrübung eintritt, welche innerhalb von ca. 5 s noch vor Erreichen der höheren Drehzahl wieder abklingt. Mit Einspritzmengenbegrenzung wird eine Trübung von bis zu 50 % erreicht. Die Kurve für die Mikroemulsion weist dagegen keine erhöhte Opazität auf und nimmt sehr niedrige Werte um ca. 1 % ein. Allerdings verzögert sich die Beschleunigung um ca. 4 s auf insgesamt 12 s. Ohne Einspritzmengenbegrenzung wurde jedoch keine signifikante Änderung der Beschleunigungskurve beobachtet. Dabei steigt die Abgastrübung bis auf ca. 5 % an und fällt innerhalb von 2 s wieder auf den ursprünglichen Wert von ca. 1 % ab. Bei genauer

Betrachtung fällt auf, dass die Trübung ungefähr 5 s nach Beginn der Beschleunigung in einer kurzen Zeitspanne von 0.5 s erneut auf ca. 2.5 % zunimmt. Mit reinem Diesel und mit abgeschalteter Einspritzmengenbegrenzung steigt die Abgastrübung erheblich bis auf 65 % an und fällt innerhalb von 5 s auf einen konstanten Wert von ca. 4 %. Die Fläche unter den Opazitätskurven, also deren Integral korreliert ungefähr mit der Menge des ausgestoßenen Rußes während des Beschleunigungsvorganges. Somit werden die Emissionen des messbaren Rußes auch im transientem Betrieb durch die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$ um über 95 % reduziert. Hier liegt eine große Chance in der Anwendung z.B. für Busse, welche im Stadtverkehr besonders häufig beschleunigen und dabei erhebliche Rußmengen emittieren. Aus diesen Messungen resultiert auch, dass die Mikroemulsion ohne Einspritzmengenbegrenzung erheblich weniger Ruß bei der Beschleunigung hervorruft als der Referenzdiesel mit derselben, so dass bei Verwendung von Mikroemulsionen sogar auf dessen Einbau verzichtet werden kann.

2.3.3.8 Verbrennung von Mikroemulsionen bei gleichzeitiger Abgasrückführung

Zur Reduzierung von Schadstoffen, insbesondere von Ruß und NO_x wurden schon zahlreiche innermotorische Maßnahmen erprobt, welche in den meisten Fällen zu dem bekannten "Trade off" führen und somit schlecht umsetzbar sind. An dieser Stelle stellte sich die Frage, ob die Verbrennung von Mikroemulsionen aufgrund der erheblichen Rußminderung andere zusätzliche Maßnahmen und damit weitere Verbesserungen der Verbrennungseigenschaften ermöglicht. Deshalb wurde die Verbrennung von Mikroemulsionen in Kombination mit einer 20 %-igen Abgasrückführung untersucht. Durch Abgasrückführungen lassen sich die NO_x -Emissionen auf Kosten einer deutlich erhöhten Ruß-Entwicklung senken.

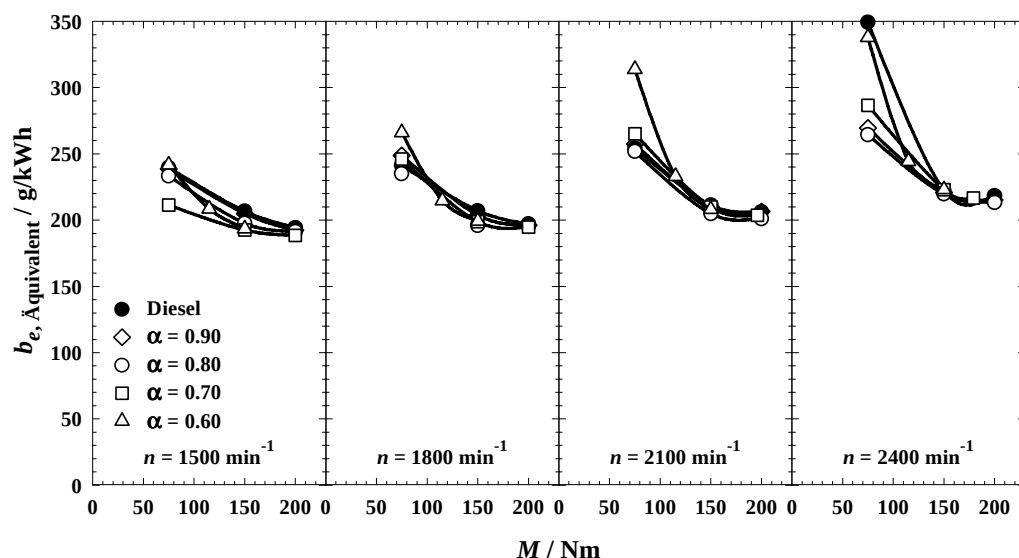


Abb. 55: Kraftstoffäquivalente mit AGR. In vier Diagrammen für je eine Drehzahl (1500, 1800, 2100 und 2400 min^{-1}) wird der Energieverbrauch von Diesel und Mikroemulsionen ($\alpha = 0.90, 0.80, 0.70$ und 0.60) bei gleichzeitiger Abgasrückführung von 20 % gezeigt. Die Kraftstoff-Äquivalente, welche H_2O und Brennwerte der Tenside berücksichtigen, werden gegen die eingestellte Last aufgetragen.

Diese Messreihe zeigt, dass die Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen von $\alpha = 0.90$ bis $\alpha = 0.60$ im Vergleich zum Referenzdiesel bei der Verbrennung mit Abgasrückführung ähnliche Trends bezüglich Kohlenwasserstoffverbrauch, NO_x - und Ruß-Emissionen hervorrufen wie ohne Abgasrückführung. Deshalb werden im Folgenden insbesondere die Unterschiede hervorgehoben und mit den zusammengefassten Ergebnissen diskutiert. So wurden die Kennlinien für die Kraftstoff-Äquivalente, bei denen sowohl Wasser als auch Tensid berücksichtigt wurden, in Abhängigkeit der Last für jede der vier Drehzahlen $n = 1500, 1800, 2100$ und 2400 min^{-1} in Abb. 55 aufgetragen. Durch die Abgasrückführung von 20 % wird der Verbrauch des reinen Diesels geringfügig um ca. 1 - 3 % erhöht, so dass der Verbrauch nur bei einer Last von 200 Nm bei den beiden niedrigeren Drehzahlen die 200 g/kWh-Marke unterschreitet. Analog zu den Verbrennungen ohne Abgasrückführungen wird der Verbrauch durch die wasserhaltigen Treibstoffe abgesenkt, wobei der Energiegewinn aber insbesondere bei kleinen Lasten geringer ausfällt. So wird bei allen Drehzahlen und Lasten für die Mikroemulsion mit $\alpha = 0.90$ gegenüber Diesel nur eine leichte Verbrauchs-Reduzierung von ca. 1 % beobachtet. Lediglich bei $M = 75 \text{ Nm}$ und $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ wurde eine große Verringerung von über 20 % gefunden. Bei diesem stationären Betriebspunkt wurde für den Referenzdiesel allerdings mit 349 g/kWh ein ungewöhnlich hoher Wert gemessen, welcher möglicherweise als Ausreißer zu bewerten ist. Durch Erhöhung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.80$ werden Energieeinsparungen von 1 - 5 %, durchschnittlich 3 % erreicht. Mit $\alpha = 0.70$ nimmt der Verbrauch bei $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ von 3 % bei großen bis zu 12 % bei kleinen Lasten ab, während dieser bei $n = 1800 \text{ min}^{-1}$ nur noch bei der mittleren Last um 4 % reduziert wird. Bei höheren Umdrehungszahlen und Lasten verbrennt die Mikroemulsion im Vergleich zum Diesel energieneutral. Gleichzeitig steigt der Verbrauch bei der kleinen Last von 75 Nm mit zunehmender Drehzahl um bis zu 4 % ($n = 2100 \text{ min}^{-1}$) gegenüber reinem Diesel an. Die Kennlinien für $\alpha = 0.60$ weisen ab 115 Nm den gleichen Verlauf wie die von $\alpha = 0.70$ auf. Bei 75 Nm weicht diese deutlich mit steigender Drehzahl zu höheren Werten ab. Insgesamt weisen alle Mikroemulsions-Kraftstoffe mit Abgasrückführung ähnliche, aber zumeist etwas höhere spezifische Äquivalentverbräuche auf als ohne Abgasrückführung. Mit Abgasrückführung erscheint ein Wasseranteil von 18 % als besonders günstig.

Von besonderem Interesse sind die NO_x -Emissionen welche bei der Verbrennung von normalem Diesel durch die 20 prozentige Abgasrückführung über das gesamte Kennfeld um ca. ein Drittel, bei $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ sogar um fast die Hälfte reduziert wird. Abb. 56 zeigt, dass die NO_x -Emissionen mit Abgasrückführung ebenfalls durch die Mikroemulsionen mit zunehmendem Wasseranteil beträchtlich gesenkt werden. Dabei nehmen die Belastungen mit $\alpha = 0.90$ bei 1500 bis 2100 min^{-1} um 8 bis 16 % gegenüber dem Referenzdiesel ab, während diese bei 2400 min^{-1} um 8 % zunehmen. Im Vergleich zu den Messungen mit der entsprechenden Mikroemulsion ohne Abgasrückführung bedeutet dieses eine Reduzierung

von 30 % bei allen Drehzahlen, auch bei $n = 2400 \text{ min}^{-1}$. Die Kennlinien für $\alpha = 0.80$ verlaufen bei ähnlichen Werten, was einer NO_x -Abnahme von 25 % zur Verbrennung ohne Rückführung des Abgases entspricht. Mit $\alpha = 0.70$ entspricht diese 25 bis 40 %, so dass die Kennlinien auf eine Abnahme der NO_x -Werte von 15 bis 35 % und sogar bei $n = 2400 \text{ min}^{-1}$ auf eine Minderung bis zu 17 % gegenüber dem Referenzkraftstoff hinweisen, wobei die prozentuale Reduzierung bei kleinen Lasten tendenziell größer ist. Durch eine weitere Erhöhung des Wasseranteils der Mikroemulsion auf $\alpha = 0.60$ werden Verminderungen von 30 % bei größeren bis 70 % bei kleinen Lasten gegenüber Diesel und gleichsinnig von 20 bis 50 % gegenüber der gleichen Mikroemulsion ohne Abgasrückführung erreicht. Somit werden mit $\alpha = 0.60$ die besten Ergebnisse bezogen auf NO_x im Abgas erzielt.

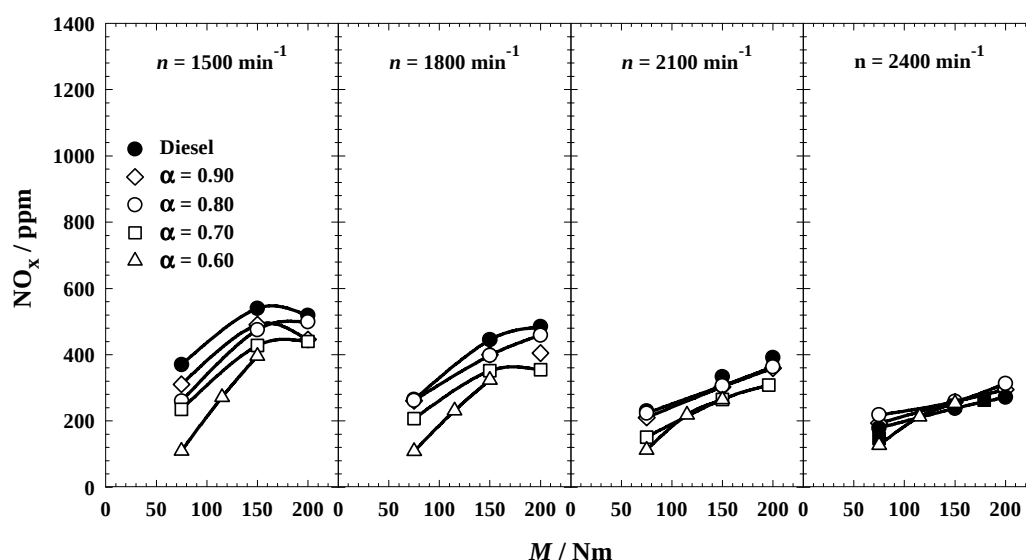


Abb. 56: Die NO_x -Emissionen durch die Verbrennung mit 20 % Abgasrückführung werden in Abhängigkeit von dem Wasseranteil der Kraftstoffe, Drehzahl und Last dargestellt. Sowohl wasserhaltige Treibstoffe, als auch Abgasrückführungen senken NO_x , so dass die Kombination beider Maßnahmen zu erheblichen Reduzierungen führt.

Des Weiteren wurde der Blick auf den Ruß-Ausstoß durch die Kombination von Abgasrückführung und wasserhaltigen Mikroemulsionen als Kraftstoff gerichtet. So ist Anhand von Abb. 57 im Vergleich zu Abb. 52 zu erkennen, dass die FSN-Werte bei der Verbrennung von reinem Diesel durch eine Abgasrückführung von 20 % erheblich ansteigen. Während die Werte bei der kleinen Last von 75 Nm nahezu gleich bleiben, nehmen diese bei der mittleren Last von 150 Nm um das 1.5-Fache und bei der hohen Last von 200 Nm um das 3-Fache zu, so dass aufgrund der Übersichtlichkeit in Abb. 57 eine größere Skalierung der FSN-Werte gewählt wurde. Mit zunehmendem Wasseranteil der Mikroemulsion wird auch hier die FSN drastisch bis zur Rußfreiheit gesenkt. So reduziert sich die Rußbelastung im Vergleich zum Referenzdiesel bei allen Drehzahlen mit $\alpha = 0.90$ um ungefähr 50 - 66 %, mit $\alpha = 0.80$ um 80 %, mit $\alpha = 0.70$ um 95 %, sowie mit $\alpha = 0.60$ um 80 - 99 %. Im Vergleich zu den Messungen der entsprechenden Mikroemulsionen ohne Abgasrückführung wurden in

dem unteren Lastbereich von 75 - 150 Nm vergleichbare FSN-Werte ermittelt. Aber bei der hohen Last von 200 Nm betragen diese mit Abgasrückführung das 2 - 3-Fache.

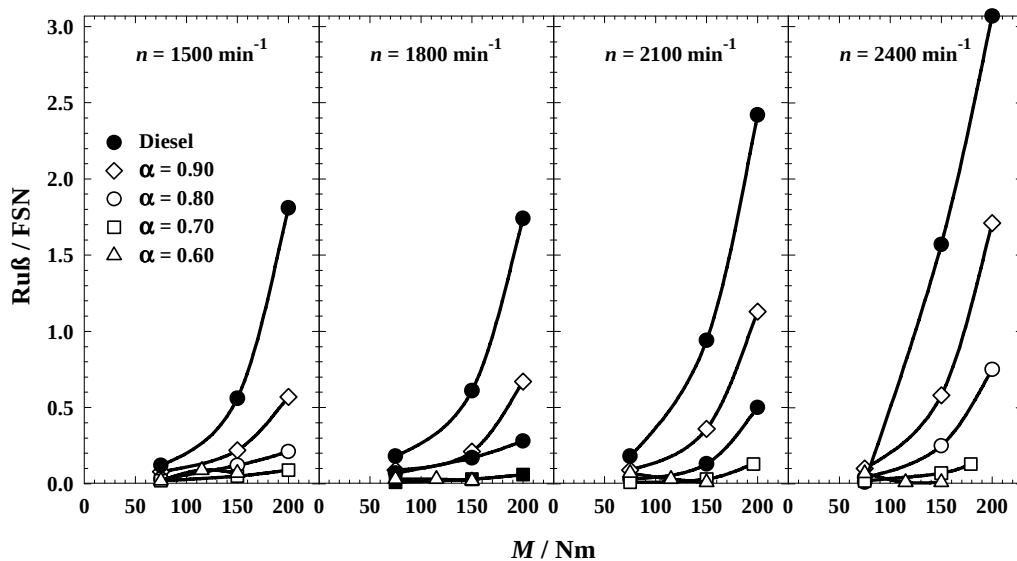


Abb. 57: Als Maß für die Rußbelastung nach Abgasrückführung (20 %) wird die Abhängigkeit der FSN-Werte von Last und Wasseranteil für die Drehzahlen $n = 1500, 1800, 2100$ und 2400 min^{-1} gezeigt. Trotz Abgasrückführung wurde ab 27 % H_2O eine fast rußfreie Verbrennung beobachtet.

Zur Beurteilung der Kombination beider Maßnahmen ist der Vergleich der Mikroemulsionsverbrennung unter Abgasrückführung mit der Verbrennung des Referenzdiesels ohne Abgasrückführung zweckmäßig. In diesem Vergleich wird der Ruß-Ausstoß mit $\alpha = 0.90$ im unteren Lastbereich von 75 bis 150 Nm zwar um 30 - 60 % reduziert, aber im oberen bei 200 Nm mit zunehmender Drehzahl bis auf das Doppelte erhöht. Durch Erhöhung des Wassergehaltes auf $\alpha = 0.80$ wird die FSN von 50 % bei kleinen bis 85 % bei großen Lasten gesenkt. Mit $\alpha = 0.70$ nimmt die Belastung über das gesamte Kennfeld um 85 - 95 % und mit $\alpha = 0.60$ um 75 - 98 % ab. Insgesamt nimmt die FSN ab einem Wasseranteil der Mikroemulsion von 27 % so niedrige absolute Werte unterhalb von 0.10 an, dass auch bei der Verbrennung mit Abgasrückführung eine nahezu rußfreie Verbrennung erreicht worden ist. Dieser Wasseranteil erscheint zugleich als der günstigste in Bezug auf die Ruß-Entwicklung.

Bei der Verbrennung von Mikroemulsionen lassen sich durch Abgasrückführungen weitere Verbesserungen erzielen. So werden insbesondere die NO_x -Emissionen um einen weiteren erheblichen Anteil reduziert, während der Ruß-Ausstoß mit einem ausreichenden Wasseranteil des Kraftstoffes nur geringfügig zunimmt, so dass die FSN-Werte vernachlässigbar klein sind und auf eine nahezu rußfreie Verbrennung hindeuten. Im Hinblick auf den etwas erhöhten Energieverbrauch durch die Abgasrückführung stellte sich auch bei dieser Messreihe insgesamt ein Wasseranteil von 27 % als besonders günstig heraus. Somit ist die Abgasrückführung als zusätzliche Maßnahme prinzipiell geeignet, sofern aufgrund der

erhöhten Rußbildung nicht weniger als 18 % Wasser eingesetzt werden. Dabei ist von Fall zu Fall durch eine Güterabwägung bezüglich Energieverbrauch, Ruß- und NO_x-Belastung zu entscheiden, ob eine Abgasrückführung sinnvoll ist.

2.3.3.9 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Verbrennungsversuchen

In systematischen Untersuchungen wurde ein Motor mit H₂O/NH₄OAc-Diesel-Lutensol®TO5/NH₄Oleat - Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen von $\alpha = 0.90$ bis 0.50 sowie mit herkömmlichen Diesel problemfrei betrieben. Dabei wurden mehrere Drehzahlen und Lasteinstellungen, also stationäre Betriebspunkte zu Kennlinien kombiniert, um Schadstoffemissionen und Energieverbrauch bei jeweils konstanten Motorleistungen vergleichen zu können. Dabei fiel als Beobachtung auf, dass der Motor mit den wasserhaltigen Treibstoffen wesentlich leiser und gleichmäßiger lief. Diese Verbrennungsexperimente haben gezeigt, dass bei kleineren Drehzahlen und insbesondere bei kleinen Lasten mit zunehmendem Wasseranteilen weniger Kohlenwasserstoffe zur Erzeugung der gleichen Leistung verbraucht wurden, wobei Energieeinsparungen von 5 - 19 % ermittelt worden sind. Bei höheren Drehzahlen und Lasten verbrannten die Mikroemulsionen gegenüber reinem Diesel energieneutral. Somit wurde auch der Ausstoß des Treibhausgases CO₂ gesenkt. Aufgrund des Einsatzes von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe wurde die CO₂-Bilanz zusätzlich verbessert. Bezogen auf den Verbrauch stellte sich ein Wasseranteil von 18 - 36 % als günstig heraus.

Die Emissionen von NO_x wurden deutlich, abhängig von der eingestellten Last und von dem Wasseranteil in einer Größenordnung von 20 bis 60 % reduziert. Dabei war die prozentuale Verminderung bei kleineren Lasten größer. Die Emissionen nehmen mit zunehmenden Wasseranteilen bis ca. 27 % kontinuierlich ab. Oberhalb von 27 % Wasser wurden nur noch geringfügige NO_x-Reduzierungen beobachtet. Besonders bemerkenswert sind die Ergebnisse der Ruß-Messungen. Schon mit kleinen Wasseranteilen wurden große Effekte erzielt. Mit steigendem Wassergehalt sanken die Ruß-Emissionen bei allen eingestellten Leistungen im Vergleich zum reinen Diesel erheblich, so dass Reduzierungen von über 95 % erreicht wurden. Ab einem Wasseranteil von 27 % erwies sich die Verbrennung sogar als nahezu rußfrei. Diese Ruß-Abnahme von über 95 % wurde mit dem Beschleunigungsversuch bei transientem Betrieb durch die Abnahme der Opazität eindrucksvoll bestätigt. Wie bei den Ergebnissen der vorangegangenen Prüfstandsmessungen ist die Tatsache erstaunlich, dass Ruß und NO_x im Gegensatz zum "Diesel-Dilemma" bzw. "Trade-off" anderer Maßnahmen gleichzeitig reduziert werden. Durch eine Abgasrückführung als weitere innermotorische Maßnahme wurden die Emissionen von NO_x auf Kosten einer leichten Verbrauchserhöhung zusätzlich um ungefähr 30 % reduziert, wobei die angestiegenen Ruß-Werte ab 27 % Wasser in der Mikroemulsion ebenfalls fast bis zur Rußfreiheit gesenkt wurden.

Aus diesen Messreihen folgt, dass ein Wasseranteil von 27 % besonders günstig ist. Anzumerken ist, dass die Ergebnisse im Hinblick auf Treibstoff und Technik sogar noch weiter optimierbar sind. Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchung erscheinen weiterführende Praxisteste als sehr Erfolg versprechend.

2.4 Erprobung von Diesel-Mikroemulsionen in Praxistesten

Nach den erfolgreichen Prüfstandsmessungen wurden mit Blick auf mögliche Anwendungen Praxisteste mit ausgewählten Diesel-Mikroemulsionen durchgeführt. Dazu wurden zum einen ein PKW auf einem Rollenprüfstand beim TÜV untersucht. Zum anderen wurde im Rahmen einer Kooperation mit der AWB ein Nutzfahrzeug im Langzeitbetrieb erprobt.

2.4.1 Praxistest mit einem PKW

Im Rahmen einer Untersuchung des LMUNV NRW bestand die Möglichkeit, einen PKW auf einem Rollenprüfstand unter standardisierten Bedingungen beim TÜV (Essen) mit einem Mikroemulsionskraftstoff zu betreiben. Dazu wurde als Referenzkraftstoff Haltermannndiesel verwendet, so dass dieser auch in der Mikroemulsion eingesetzt werden musste. Hierzu waren erneute Untersuchungen des Phasenverhaltens erforderlich.

2.4.1.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Haltermannndiesel

Bei den umfangreichen Verbrennungsversuchen an dem Motorenprüfstand der FH Trier hat die Mikroemulsion mit einem Wasseranteil von 27 % ($\alpha = 0.70$, $\gamma = 0.10$) besonders gute Verbrennungswerte hervorgerufen. So wurde der zur Referenzmessung beim TÜV verwendete Haltermann-Diesel (HM) in das Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - HM-Diesel - Lutensol[®]TO5/ NH_4 -Oleat mit $\alpha = 0.70$ eingesetzt. Aufgrund der Änderung des Dieselskraftstoffes musste die Salzkonzentration der Mikroemulsion neu eingestellt werden. Dazu wurden mehrere Titrations bei verschiedenen Tensidmischungsverhältnissen zwischen $\delta = 0.50$ und $\delta = 0.80$ mit jeweils konstanten Tensidmassenbrüchen von $\gamma = 0.10$ und weiteren zwischen $\gamma = 0.07$ bis 0.13 durchgeführt. Dabei wurde ein Salzanteil von $\varepsilon = 0.03$ bei einem δ von $\delta = 0.65$ für einen T - γ -Schnitt ausgewählt. Das untersuchte Phasenverhalten dieses Systems bei konstantem $\alpha = 0.70$, $\delta = 0.65$ und $\varepsilon = 0.03$ wird in Abb. 58 (links) dargestellt. Dort ist ein Einphasengebiet mit hinreichender Temperatúraufweitung zu sehen, welches bei einem Tensidanteil von $\gamma = 0.10$ von 28°C bis 46°C reicht.

Des Weiteren wurde ein T - γ -Schnitt bei $\alpha = 0.80$ mit den gleichen konstanten Parametern ($\delta = 0.65$, $\varepsilon = 0.03$) im Vergleich zum entsprechenden System mit Aral-Diesel in Abb. 58 (rechts) aufgetragen. Wie zu erwarten verschiebt sich das Einphasengebiet durch Erhöhung von $\alpha = 0.70$ (links) auf $\alpha = 0.80$ (rechts; volle Kreise) um ca. 10 K zu höheren Temperaturen bei gleichzeitig größerer Aufweitung. Dieses Einphasengebiet liegt auch um ca. 8 K höher als das gleiche System mit Aral-Diesel (rechts, hohle Kreise). Daraus lässt sich schließen, dass der Haltermann-Diesel hydrophober als Aral-Diesel ist. Diese Abweichung im Phasenverhalten zeigt auch, dass leichte Anpassungen der Mikroemulsionen an neue Dieselsorten notwendig sind. Für den Test beim TÜV wurden 20 kg einer Haltermann-Diesel-

Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$, $\delta = 0.65$, $\varepsilon = 0.03$ und $\gamma = 0.10$ angesetzt und mit nach Essen genommen.

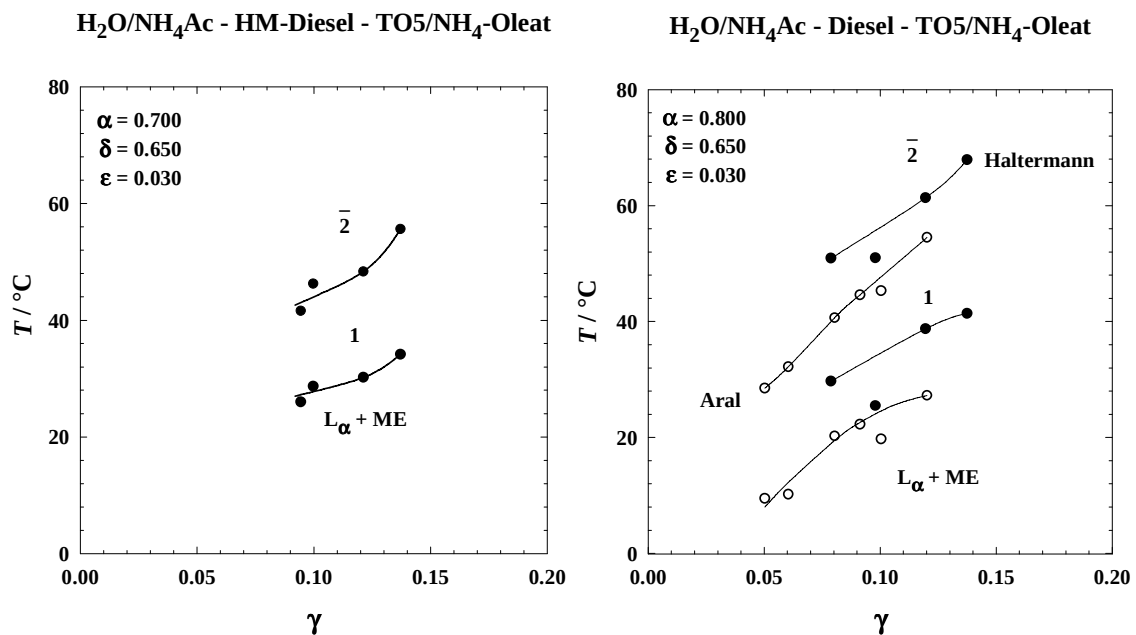


Abb. 58 : Zum Einsatz von Haltermann(HM)-Diesel als Referenzkraftstoff beim TÜV wurde das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac} - \text{Diesel} - \text{Lutensol}^\text{®}\text{TO5}(\text{C}_{13}\text{E}_5)/\text{NH}_4\text{-Oleat}$ bei $\alpha = 0.800$, $\delta = 0.650$ und $\varepsilon = 0.030$ mit HM-Diesel (rechts, volle Kreise) und mit Aral-Diesel (rechts, hohle Kreise) verglichen. Links ist das Einphasengebiet des Haltermann-Systems bei $\alpha = 0.700$ dargestellt.

2.4.1.2 Untersuchung an einem Rollenprüfstand beim TÜV

Für diesen Test wurde von der Firma Unicar aus Aachen ein Diesel-Pkw zur Verfügung gestellt, welcher mit einem Zweitanksystem zum Betrieb mit Bioöl umgerüstet war. Somit ist das Fahrzeug gegenüber Schäden abgesichert, welche von Bioölen insbesondere in den Leitungssystemen verursacht werden können. Mikroemulsions-Treibstoffe sind als schonender einzustufen, so dass dieses Auto mit einer absolvierten Fahrleistung von ca. 300.000 Km von einem Testfahrer des TÜV auf dem Rollenprüfstand gefahren wurde. Dabei wurden die Abgase während des ca. 11 Km langen europäischen Normcyclusses (MVEG) vollständig aufgefangen und nach Luftschadstoffen analysiert. Zudem wurden die Massen an Feinstaub-Partikel mit Hilfe von Filtern gravimetrisch bestimmt. Um die Messungen unter Standardbedingungen durchzuführen, wurde der Wagen vor jedem Zyklus mindestens sechs Stunden bei Raumtemperatur, d.h. zwischen 21°C und 30°C konditioniert. Begonnen wurde mit Haltermann-Diesel (HM) als Referenzkraftstoff, mit welchem drei Zyklen durchfahren wurden. Im Anschluss wurde der Wagen über vier Zyklen mit der $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac} - \text{HM-Diesel} - \text{Lutensol}^\text{®}\text{TO5}/\text{NH}_4\text{-Oleat}$ - Mikroemulsion mit $\alpha = 0.70$, $\gamma = 0.10$, $\delta = 0.65$ und $\varepsilon = 0.03$ (vergl. Abb. 58, links) betrieben. Diese wurde direkt aus einem neben dem Pkw stehenden Kanister als externen Tank gepumpt, in welchen auch der Rücklauf zurückgeführt wurde. Bei dem Wechsel der Treibstoffe kam es während eines unkonditionierten Probelaufes des Landzyklusses kurzzeitig zu einer Eintrübung und Schaumbildung. Danach war im Rücklauf

eine klare einphasige Mikroemulsion ohne Trübung erkennbar. Bei dem Kaltstart zu Beginn eines Zyklusses wurden einige Luftblasen im Rücklauf beobachtet. Der Mikroemulsions-Treibstoff erwärmte sich während der Zyklen, blieb aber klar und einphasig, wie es in Abb. 59 zu erkennen ist.



Abb. 59: Links wird eine Mikroemulsion an einem Rollenprüfstand beim TÜV (Essen) geprüft. Rechts ist der Rücklauf des klaren Diesel-Mikroemulsions-Kraftstoffes zu sehen.

Die gemittelten Messergebnisse der Emissionen sind in Tab. 1 für den innerörtlichen (ECE) und außerörtlichen Verkehr (EUDC) sowie für den gesamten MVEG-Zyklus dargestellt. Im Gegensatz zu allen vorhergehenden Untersuchungen nimmt die gravimetrisch bestimmte Masse an Feinstaubpartikeln mit der Mikroemulsion im Vergleich zum reinen Haltermannndiesel um das 6-Fache zu. So wurden mit Diesel 0.052 g/km ausgestoßen, während mit der Mikroemulsion 0.314g gewogen wurden. Dabei stieg der Wert im innerörtlichen Verkehr um das 12-Fache und im Überlandzyklus nur um das 3-Fache. Auffällig war der starke Geruch der Filterpapiere, welche auch nach langer Trocknung keine Gewichtskonstanz zeigten. Auch der Ausstoß anderer Schadstoffe nahm erheblich zu. Insbesondere der von unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) verneunfachte sich von 0.156 g/km auf 1.434 g/km. Ebenso stiegen die Werte von CO und CH₂O auf das 7- bzw. 9-Fache an. Lediglich die NO_x-Emissionen nahmen nur um 9% von 0.539 g/km auf 0.588 g/km zu. Die anderen Messwerte einzelner definierte Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und anderer Verbindungen zeigen ähnliche Trends. Alle Werte deuten somit auf eine teilweise unvollständige Verbrennung hin. Durch eine genauere Betrachtung z.B. des HC-Wertes mit 1.4 g/km bei einem gleichzeitigen Diesel-Verbrauch von ungefähr 45 g/km ist zu erkennen, dass 3 % der Kohlenwasserstoffe unverbrannt den Motor verlassen haben. Auch der unscheinbar kleine Wert für Ammoniak steigt im Vergleich zum reinen Diesel auf das 10-Fache an. Da dieses Ammoniak nur aus Ammoniumoleat-Tensiden entstammen kann, lässt sich aus den 4.2 mg/km schließen, dass ca. 2 % des eingespritzten Ammoniumoleates nicht vollständig verbrannt wurden. Aufgrund dieser Beobachtungen muss von Zündaussetzern bei der Verbrennung ausgegangen werden, welche in einer Größenordnung von 2 - 3 % auftraten

und somit den funktionalen Betrieb des Motors nicht beeinträchtigten. Die nicht vollständig verbrannten Stoffe wurden wieder ausgestoßen und verursachten hohe Schadstoffwerte und Rußbildung. Zudem wurden unverbrannte Substanzen von Rußpartikeln adsorbiert oder kondensierten direkt auf dem Abgasfilter, so dass dessen Gewicht zunahm und die oben beschriebenen Gerüche und Gewichtsinkonsistenzen auftraten. Die Ursache dieses Fehlschlages lag in dem Wasseranteil der Mikroemulsion, der für diesen alten Motor mit 27 % zu groß gewesen ist, so dass die Zündung gelegentlich, aber insbesondere bei Startphasen nicht richtig erfolgte. So sind auch die schlechteren Messwerte im Stadtzyklus im Vergleich zum Überlandzyklus zu erklären. Offensichtlich ist ein Wassergehalt von 27 % nicht für jeden Motor geeignet. Als Konsequenz aus diesem Fehlversuch sollen in der Praxis Motoren, die nicht auf Mikroemulsionen optimiert sind, mit kleineren Wasseranteilen betrieben werden.

Tab. 1: Gemittelte Pkw-Rollenprüfstands-Messwerte des TÜV-Fehl-Experimentes mit einer Mikroemulsion (ME) mit 27 % Wasser im Vergleich zu reinem Haltermannndiesel (HM) aufgeschlüsselt nach innerörtlichem (ECE) und außerörtlichen (EUDC) Teilzyklen des gesamten MVEG-Zyklusses.

	PM g/km		NO _x g/km		HC g/km		CO g/km		CO ₂ g/km		Verbrauch l/100km	
	HM	ME	HM	ME	HM	ME	HM	ME	HM	ME	HM	ME
ECE	0.044	0.551	0.730	0.756	0.307	3.107	1.296	8.745	176.6	185.5	6.79	7.90
EUDC	0.056	0.177	0.428	0.491	0.069	0.468	0.163	1.119	122.3	125.4	4.64	4.86
MVEG	0.052	0.314	0.539	0.588	0.156	1.434	0.577	3.910	142.1	147.4	5.43	5.97

MVEG (g/km)											
	HM	ME		HM	ME		HM	ME		HM	ME
CH₄	0.006	0.019	C₂H₂	0.009	0.021	NO	0.358	0.335	H₂O	77.52	97.68
CH₂O	0.026	0.223	C₂H₄	0.018	0.132	NO₂	0.092	0.152	SO₂	0.012	0.023
MECHO	0.052	0.303	C₃H₆	0.006	0.042	NC₈	0.079	0.569	NH₃	0.4	4.2
NMHC	0.137	0.985	C₄H₆	0.002	0.020	AHC	0.015	0.096	mg/km		

2.4.2 Praxistest im Stadtverkehr in Kooperation mit AWB

Mit einem weiteren, langfristig angelegten Praxistest sollen Erfahrungen mit einer ausgewählten wasserhaltigen Mikroemulsion als Kraftstoff im Alltagsbetrieb gesammelt werden. So wurde eine Kooperation mit dem Kölner Abfallbetrieb AWB mit dem Ziel geschlossen, Mikroemulsionen zunächst an einem umgerüsteten Nutzfahrzeug und später an mehreren zu erproben, um mit einem vollständigen Flottenbetrieb einen Beitrag zur Minderung von Emissionen, insbesondere von Ruß im Kölner Stadtverkehr zu leisten. Außerdem soll mit diesem Test die Praxistauglichkeit des Mikroemulsions-Konzepts unter Beweis gestellt werden. So wurde ein Mercedes Vario 512 (Baujahr 2001; 4 Zylinder; 120 PS) umgerüstet, welcher von erfahrenen Mitarbeitern für Gelegenheitsfahrten im Stadtverkehr benutzt wird. Zwei getrennte Kraftstoffsysteme mit jeweils separatem Tank, Kraftstofffilter und Rücklauf sollen einen zusätzlichen Betrieb mit Diesel im Vor- und

Nachlauf ermöglichen, um Kaltstarts mit der Mikroemulsion zu vermeiden. Die manuelle Umschaltung zwischen den Systemen soll in der Ausbaustufe durch eine elektronische Automatik ersetzt werden. Aufgrund der Veralterung der weniger anfälligen Reihenspumpen werden im Einspritzsystem Verteilerpumpen verwendet. Der Kraftstoff wird vor der Verbrennung auf 92°C bis 105°C erhitzt, so dass Eintrübungen der Mikroemulsion möglich sind. Phasenseparationen sind aufgrund der kurzen Zeiträume auch im Rücklauf nicht zu erwarten. Da der Wagen zwischen den Fahrten bei Raumtemperatur geparkt wurde, sind Mikroemulsionen mit einer hinreichenden Temperaturstabilität zwischen 10°C und 30°C erforderlich. Aufgrund der Erfahrungen aus dem vorangegangenen Praxistest sollte der Wasseranteil der Mikroemulsion unterhalb von 27 % liegen. Da die Untersuchungen an dem Motorenprüfstand in Trier zeigten, dass Mikroemulsionen auch mit $\alpha = 0.80$ die Emissionen erheblich und insbesondere den Ruß-Ausstoß fast vollständig reduzieren, wurde die Mikroemulsion H₂O/NH₄Ac - Diesel (Aral) - Lutensol[®]TO5/NH₄-Oleat mit $\alpha = 0.80$, $\delta = 0.65$, $\varepsilon = 0.043$ bei einem $\gamma = 0.10$ gewählt. Dieses entspricht einer Zusammensetzung von 17.2 % Wasser, 72.0 % Diesel, 3.5 % Lutensol[®]TO5, 6.5 % Ammoniumoleat und 0.8 % Ammoniumacetat. Während des Testzeitraumes wurden regelmäßige Abgasuntersuchungen nach § 47a StVZO durchgeführt, um den Ruß-Ausstoß über einen Opazimeter zu bestimmen. Des Weiteren wurde das Schmieröl regelmäßig auf Verunreinigungen durch die Mikroemulsion untersucht. Die ersten Messungen wurden vor Beginn des Testes durchgeführt.

Tab. 2: Abgasuntersuchungen nach § 47a StVZO am 1. und 22. Messtag. Der Trübungswert wird durch die Mikroemulsion drastisch erniedrigt und führt aufgrund eines Reinigungseffektes auch bei dem anschließenden Dieselbetrieb zu kleineren Trübungswerten.

	1. Tag						22. Tag					
	ME			DK			ME			DK		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Leerlaufdrz. [min ⁻¹]	850	850	850	840	840	850	850	850	850	850	850	850
Abregeldrz. [min ⁻¹]	4760	4790	4770	4740	4720	4760	4850	4840	4830	4830	4830	4840
Beschl.Zeit t_B [s]	0.42	0.40	0.42	0.37	0.36	0.37	0.42	0.42	0.41	0.41	0.42	0.35
Trübungswert [m⁻¹]	0.12	0.14	0.12	0.47	0.47	0.48	0.12	0.09	0.07	0.48	0.48	0.39
Ø	0.13			0.47			0.09			0.45		

Mit großer Spannung wurde der Mikroemulsionstank am ersten Messtag befüllt, um eine erste Fahrt durch Kölner Stadtgebiet mit dem wasserhaltigen Treibstoff durchzuführen. Wie zu erwarten fuhr der Vario ohne Beanstandung. Im Anschluss an die erste Testfahrt ergab eine reguläre Abgasuntersuchung mit Mikroemulsion als Kraftstoff während der Beschleunigungsphase einen um ca. 80 % reduzierten Trübungswert von 0.13 m⁻¹ (vergl. Tab. 2). Der zugelassene Wert beträgt 1.30 m⁻¹. Vor der Vergleichsmessung mit Diesel-Kraftstoff wurde der Wagen 30 Minuten mit Diesel gefahren. Während vor der Testfahrt ein Wert von 0.65 m⁻¹ mit Diesel gemessen wurde [79], sinkt dieser nach der Testfahrt

erstaunlicherweise auf 0.47 m^{-1} ab. Diese Beobachtung ist durch eine reinigende Wirkung der Mikroemulsion in den Leitungssystemen und in der Einspritzdüse zu erklären, da die über einen längeren Zeitraum angesammelten Verunreinigungen und Ablagerungen zu einer schlechteren Verbrennung mit höherer Rußbildung beitragen. Dennoch sind die Trübungswerte mit der Mikroemulsion deutlich kleiner als mit dem Diesel nach der Reinigung. Dabei nimmt die Beschleunigungszeit t_B mit dem wasserhaltigen Treibstoff geringfügig um 10 % von 0.37 s auf 0.41 s zu.

Für den Dauerbetrieb wurde eine konzentrierte Diesel-Tensid-Mischung mit $\gamma = 0.50$ zur Verfügung gestellt, aus welcher die Mikroemulsion vor Ort hergestellt werden konnte. Während des Dauerbetriebes wurden keine technischen Probleme beobachtet und eine weitere Abgasuntersuchung bestätigte den ersten Trend. So wurde am 22. Tag mit Diesel erneut ein niedriger Trübungswert von 0.45 m^{-1} gemessen, welcher durch die Mikroemulsion auf 0.09 m^{-1} reduziert wurde. Auch die Analyse des Schmieröls ergab nur geringfügige Abweichungen zur Ersten vor Beginn des Mikroemulsionseinsatzes. Somit erweist sich der bisherige Verlauf des Praxistestes als sehr erfolgreich, so dass praktische Anwendungen von Diesel-Mikroemulsionen mit einem Wasseranteil von 17 % möglich erscheinen.

3 MIKROEMULSIONEN AUF BASIS VON BTL - KRAFTSTOFFEN

Im Hinblick auf Klimaschutz und nachhaltiger Energiegewinnung erlangen Biokraftstoffe eine immer größer werdende Bedeutung. Biokraftstoffe basieren auf nachwachsenden Rohstoffen und verhalten sich daher CO₂-neutral. Um den Eintrag von klimaschädlichem CO₂ in die Atmosphäre zu verringern, schreibt die EU in einer Verordnung eine Beimischung von mindestens 5.8 % biogener Anteile in Treibstoffen bis zum Jahre 2010 vor [2]. Schon heute werden z.B. in der BRD Beimischungen bis zu 5.8 % steuerlich befreit. Aber auch das Interesse an größeren Anteilen bis zur vollständigen Verwendung biogener Treibstoffe steigt mit der steigenden Bedrohung des Klimawandels und knapper werdenden fossilen Rohstoffen. Als Biokraftstoffe werden neben Rapssäuremethylester (RME) auch reine Pflanzenöle sowie aus Zuckerrohr und -Rüben gewonnener Bioethanol eingesetzt. Eine weitere elegante Möglichkeit liegt in der Verwendung von synthetischen BTL-Kraftstoffen (Biogas To Liquid). Diese werden mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese [80,81] aus Biogas, also aus jeglicher Biomasse hergestellt und können somit in großen Mengen mit homogener Qualität zur Verfügung gestellt werden. Auch Biokraftstoffe verursachen Schadstoff-Emissionen wie z.B. Ruß und NO_x, welche zwar oft geringer aber dennoch in ähnlichen Größenordnungen auftreten wie die von Diesel. Somit besteht die Möglichkeit, auch diese Kraftstoffe in Reinform oder in Mischung mit anderen Kraftstoffen als Mikroemulsionen effizienter und schadstoffärmer zu verbrennen.

Nach der erfolgreichen Entwicklung von Diesel-Mikroemulsionen sollte dieses Konzept auf einen weiteren Kraftstoff übertragen werden. So sollte im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der GfA mbH und GfE mbH der BTL-Kraftstoff Bio-Par in Mikroemulsionen eingesetzt werden. Ziel ist dabei eine weitere Minimierung des Schadstoff-Ausstoßes des schon sauberer verbrennenden Treibstoffes zum Einsatz in Arbeitsgeräten in Bergwerken. Dort stellt die Reinhaltung der Luft eine besondere und kostenträchtige Herausforderung dar. Mit Bio-Par-Mikroemulsionen sollten in Verbrennungsversuchen deren Verbrennungseigenschaften in Abhängigkeit des Wasseranteils mit denen der Diesel-Mikroemulsionen verglichen werden.

3.1 Entwicklung von Bio-Par-Mikroemulsionen

Mit den Erkenntnissen aus den Untersuchungen zum Phasenverhalten von Diesel-Mikroemulsionen sollten auf einem analogen Weg Bio-Par-Mikroemulsionen entwickelt werden.

3.1.1 Charakterisierung von Bio-Par

Bio-Par ist ein klares, dem Paraffin ähnliches Öl aus eher langkettigen Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von $k = 12 - 18$ ohne Verunreinigungen. Somit ist der aus Schweden stammende Treibstoff im Gegensatz zum Diesel nahezu geruchlos und niedrigen

Gefahrenstoff und Wassergefährdungsklassen zugeordnet. Um die Hydrophobie von Bio-Par einzuordnen, wurde der Treibstoff als Öl in dem Standard-Basis-Mikroemulsionssystem H_2O - Bio-Par - C_{12}E_5 bei $\alpha = 0.500$, also mit reinem Tensid charakterisiert.

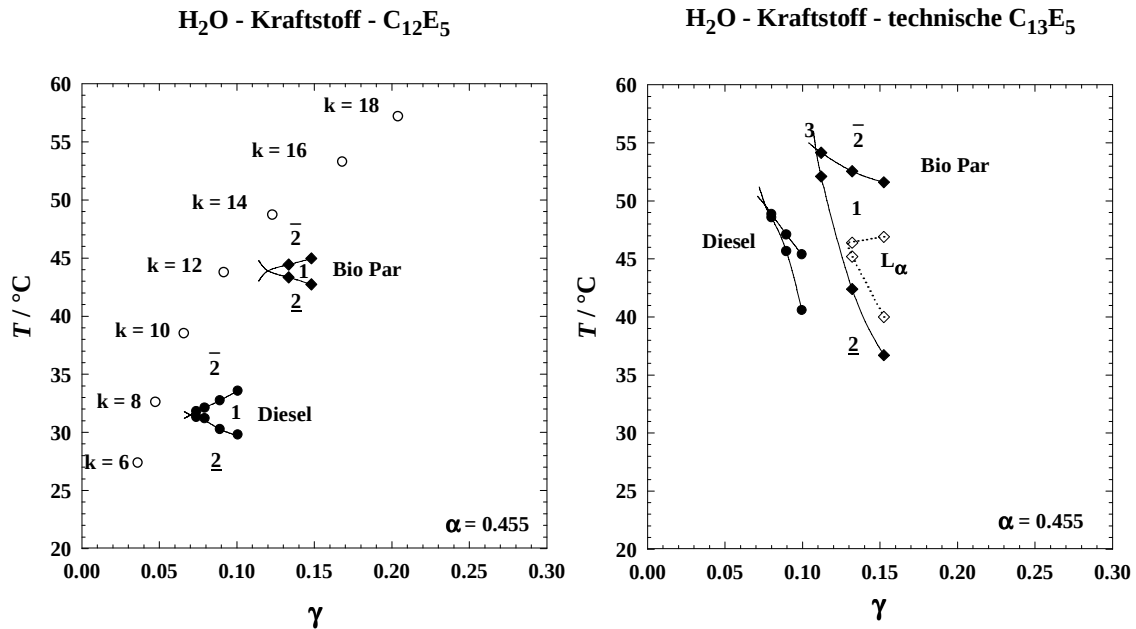


Abb. 60 : Die linke Graphik zeigt die Charakterisierung des Systems H_2O - Bio-Par - C_{12}E_5 mit reinem Tensid im Vergleich zur Diesel-Mikroemulsion und den X-Punkten der entsprechenden Systeme mit reinen n-Alkanen von Hexan bis Oktadekan [60] bei $\phi \approx 0.500$. In der rechten Abbildung ist das Phasenverhalten der H_2O - Bio-Par - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5) Mikroemulsion mit technischem Tensid bei $\alpha = 0.455$ im Vergleich zum analogen System mit Diesel dargestellt.

In Abb. 60 (links) ist das Phasenverhalten dieses Systems im Vergleich zum Einphasengebiet des entsprechenden Systems mit Diesel ($\alpha = 0.455$) zusammen mit den X-Punkten der Systeme H_2O - $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}$ - C_{12}E_5 bei $\phi = 0.500$ mit reinen n-Alkanen einer homologen Kettenlängenreihe von $k = 6 - 18$ [60] dargestellt. Wie zu sehen ist, verschiebt sich das Phasenverhalten mit Bio-Par im Vergleich zum Diesel zu deutlich höheren Temperaturen bei gleichzeitiger Abnahme der Effizienz des Systems. So verschiebt sich der X-Punkt von $\tilde{\gamma} = 0.070$ und $\tilde{T} = 31.5^\circ\text{C}$ mit Diesel auf $\tilde{\gamma} = 0.120$ und $\tilde{T} = 43.9^\circ\text{C}$ mit Bio-Par. Damit ist Bio-Par, wie aufgrund seiner längeren Kohlenwasserstoffketten zu erwarten, eine hydrophobere Ölmischung als Diesel. Verglichen mit der Lage der X-Punkte der n-Alkan-Systeme liegt der X-Punkt der Bio-Par-Mikroemulsion wie der des Diesel-Systems nicht auf der homologen Kurve der reinen Systeme. Dabei verhält sich die Bio-Par-Mikroemulsion in der Effizienz wie das n-Tetradekan-System mit einem X-Punkt von $\tilde{\gamma} = 0.123$ und $\tilde{T} = 48.73^\circ\text{C}$, während die Hydrophobie des Öls eher mit n-Dodekan vergleichbar ist, dessen System einen X-Punkt bei $\tilde{T} = 43.77^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.0915$ besitzt. Wie beim Diesel entspricht die Hydrophobie des Treibstoffes einer um zwei C-Einheiten kürzeren Alkankette als die der Effizienz.

Mit der Charakterisierung von Bio-Par existierte eine erste Bio-Par-Mikroemulsion. Um zu zur Verbrennung geeigneten, technischen Mikroemulsionen zu gelangen, bestand der nächste Schritt im Austausch des reinen $C_{12}E_5$ durch ein technisches, nichtionisches Tensid. Dazu wurde das dem $C_{12}E_5$ verwandten und in Diesel-Mikroemulsionen bewährten Lutensol[®]TO5, also das technische $C_{13}E_5$ eingesetzt. So zeigt Abb. 60 (rechts) das Phasenverhalten des technischen Mikroemulsionssystems H_2O - Bio-Par - Lutensol[®]TO5 bei $\alpha = 0.455$ im Vergleich zu dem des gleichen Systems mit Diesel. Wie bei den reinen Systemen verschiebt sich das Einphasengebiet des Bio-Par-Systems zu höheren Temperaturen und ineffizienteren γ -Werten. Dabei unterscheidet sich die Lage der reinen Systeme stärker als die der Technischen. Der X-Punkt der Diesel-Mikroemulsion liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.076$ und $\tilde{T} = 49.6^\circ C$, während der des Bio-Par-Systems bei $\tilde{\gamma} = 0.109$ und $\tilde{T} = 54.5^\circ C$ gefunden wurde. Im Vergleich zu den reinen Systemen verschiebt sich das Phasenverhalten beider technischer Systeme zu höheren Temperaturen. Während aber das technische Diesel-System ineffizienter als das reine ist, nimmt die Effizienz vom reinen zum technischen Bio-Par-System um rund 10 % zu. Bei genauerer Betrachtung des Phasenverhaltens der technischen Bio-Par-Mikroemulsion ist ein ausgedehntes Phasengebiet der anisotropen lamellaren Phase zu erkennen, welches unterhalb von $47^\circ C$ bis zu $\gamma = 0.13$, also nah bis an die untere Phasengrenze reicht.

3.1.2 Zur Verbrennung geeignete Bio-Par-Mikroemulsionen

Nach der Charakterisierung von Bio-Par in Basis- und technischen Mikroemulsions-Systemen wurden analog zur Entwicklung von Diesel-Mikroemulsionen eine Kombination aus ionischen mit nichtionischen Tensiden gesucht, um einphasige Bio-Par-Mikroemulsionen mit verschiedenen Wasseranteilen zu entwickeln. Diese sollten mit Blick auf die anschließenden Verbrennungsversuche und eine mögliche Anwendung im Bergbau zunächst eine hinreichende Temperaturstabilität um $60^\circ C$ besitzen. Dazu sollte untersucht werden, ob das gleiche für Diesel-Mikroemulsionen geeignete Tensidsystem aus Lutensol[®]TO5 und Ammoniumoleat zusammen mit dem Elektrolyten Ammoniumacetat auch in Bio-Par-Mikroemulsionen verwendet werden kann und welche Tensidmischungsverhältnisse dabei notwendig sind.

Um einen schnellen Überblick über den komplexen Phasenraum zu gewinnen, wurden zahlreiche "Schnell-Titrationen" mit Salzen bei jeweils konstantem α , δ und γ durchgeführt. So wurden auf einem systematischen Weg zunächst das leicht zugängliche Modell-Mikroemulsionssystem aus $H_2O/NaCl$ - Bio Par - TO5/AOT bei $\alpha = 0.5$ zwischen $\delta = 0.2$ und 0.5 erprobt. Dem folgten "Schnell-Titrationen" erst mit NaCl und anschließend mit Ammoniumacetat an dem System $H_2O/Elektrolyt$ - Bio Par - TO5/Natriumoleat mit $\alpha = 0.5$. Obwohl der gesamte Bereich von $\delta = 0.25$ bis $\delta \approx 1$ gescreent worden ist, wurde überraschender Weise auch bei hohen Anteilen des ionischen Tensids kein ionisches

Phasenverhalten beobachtet. Dabei stellt sich ähnlich wie für die entsprechenden Diesel-Mikroemulsionen ein Tensidmischungsverhältnis von $\delta = 0.7$ als besonders günstig heraus. Da Versuche mit anderen nichtionischen Tensiden zusammen mit Natriumoleat keine besseren Ergebnisse zeigten, musste nur noch das Natrium- gegen das Ammoniumoleat ausgetauscht und der Wasseranteil verringert werden, um zu den gewünschten Bio-Par-Mikroemulsions-Systemen für die Verbrennungsversuche zu gelangen.

H₂O/NH₄Ac - Bio Par - TO5/NH₄-Oleat

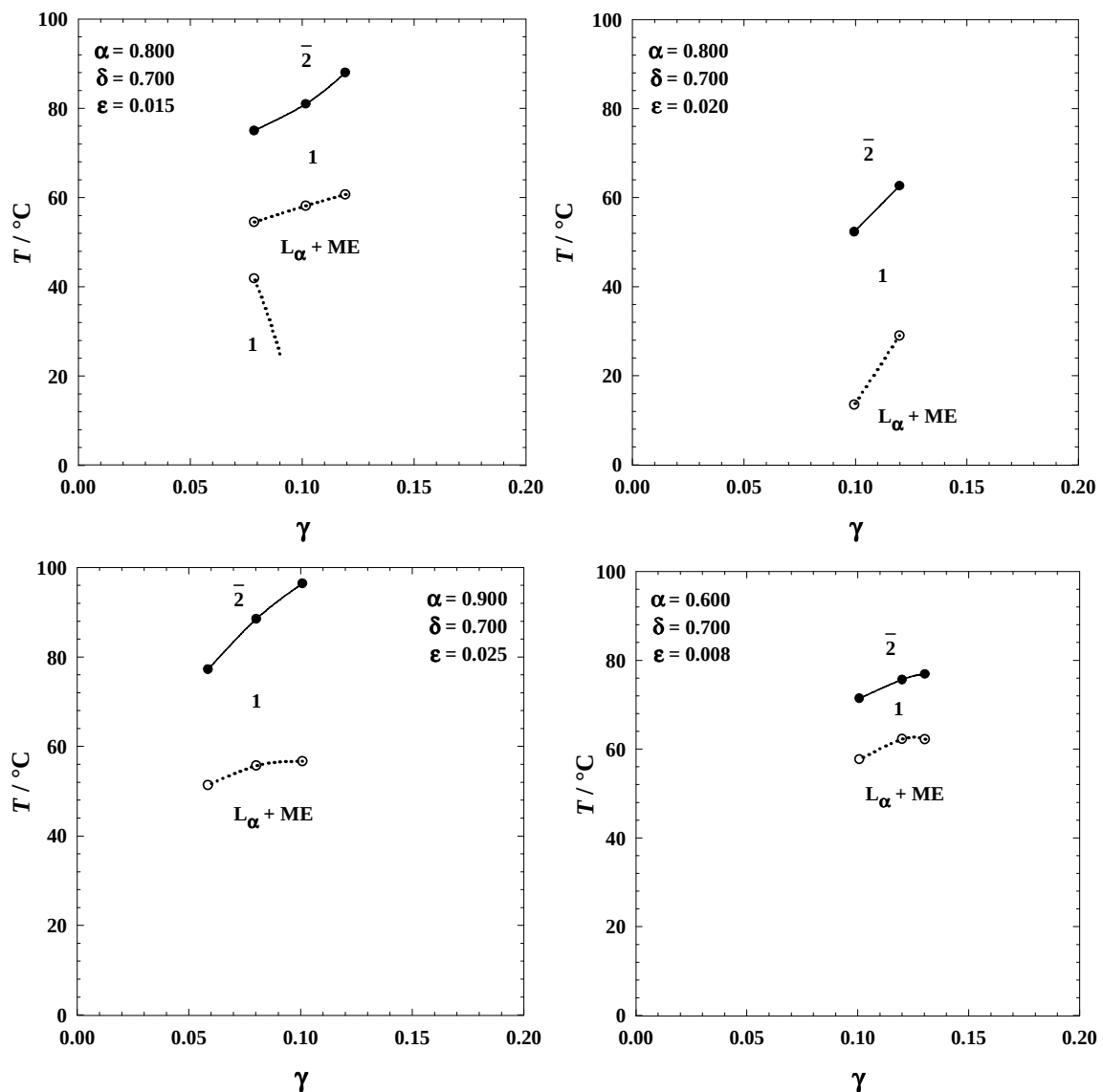


Abb. 61: Die Phasendiagramme der zur Verbrennung geeigneten H₂O/NH₄Ac - Bio-Par - Lutensol[®]TO5(C₁₃E₅)/NH₄-Oleat - Mikroemulsionen sind in den oberen Graphiken für $\alpha = 0.800$ sowohl für $\epsilon = 0.015$ als auch für $\epsilon = 0.020$ dargestellt. Die unteren Graphiken zeigen die Einphasengebiete dieses Systems bei $\alpha = 0.900$ mit $\epsilon = 0.025$ und bei $\alpha = 0.600$ mit $\epsilon = 0.008$. Das Tensidmischungsverhältnis ist bei allen Systemen mit $\delta = 0.700$ konstant.

So wurde das Phasenverhalten des Systems H₂O/NH₄Ac - Bio-Par - Lutensol[®]TO5/Ammoniumoleat bei $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.70$ näher untersucht. Abb. 61 (oben

links) zeigt einen T - γ -Schnitt dieses Systems bei $\varepsilon = 0.015$ mit einem 20 bis 30 K großen Einphasengebiet bei höheren Temperaturen. Dieses wird durch eine ausgedehnte anisotrope, lamellare Phase begrenzt. Bei einer kleinen Tensidkonzentration von $\gamma = 0.079$ wurde unterhalb von 42°C das untere, stark rötlich streuende Einphasengebiet gefunden, dessen untere Phasengrenze sehr schwer und nur ungenau bestimmbar war. Bei kleineren Tensidkonzentrationen wurde das Phasenverhalten nicht ausgemessen. Dennoch ist zu erkennen, dass dieses System sehr effizient ist, obwohl Bio-Par ein sehr hydrophobes Öl darstellt. Wie aufgrund der Schnell-Titrationsen zu vermuten war, weist dieses System genau wie die Diesel-Systeme trotz des hohen Ammoniumoleatanteils ein Phasenverhalten mit nichtionischem Charakter auf. Anhand eines weiteren T - γ -Schnittes bei $\varepsilon = 0.020$ (oben rechts) ist zu erkennen, dass sich das Einphasengebiet mit zunehmender Salzkonzentration deutlich zu tieferen Temperaturen verschiebt. Auch dieser Trend weist auf nichtionisches Verhalten hin.

Nach einer Ammoniumacetat-Titration bei $\alpha = 0.90$, $\delta = 0.70$ und $\gamma = 0.10$ wurde das Phasenverhalten in einem T - γ -Schnitt bei $\varepsilon = 0.025$ ausgemessen. Wie in der Abbildung unten links zu sehen ist, ist das Einphasengebiet bei $\gamma = 0.100$ etwa 40 K breit. Da die untere Phasengrenze zum L_α -Gebiet mit dieser Salzkonzentration sehr hoch oben bei 51 - 57°C liegt, sind größere Einphasengebiete mit höheren Konzentrationen möglich, aber für die folgenden Verbrennungsversuche zunächst nicht erforderlich. Obwohl die obere Phasengrenze relativ steil verläuft, weist dieses effiziente System sogar bei $\gamma = 0.059$ noch ein 26 K großes Existenzgebiet der einphasigen Mikroemulsion auf. Dem gegenüber ist das Einphasengebiet des Systems bei $\alpha = 0.600$, $\delta = 0.700$ und einem eher kleinen Salzgehalt von $\varepsilon = 0.008$ mit einer Breite von ca. 15 K relativ schmal (unten rechts). Durch Vergleich der Systeme mit $\alpha = 0.90$ und $\varepsilon = 0.025$, mit $\alpha = 0.80$ und $\varepsilon = 0.015$ und mit $\alpha = 0.60$ und $\varepsilon = 0.008$ ist zu erkennen, dass in vollständiger Analogie zu den entsprechenden H_2O/NH_4Ac - Diesel - Lutensol®TO5/Ammoniumacetat - Mikroemulsionssystemen (vergl. auch Abb. 41) die Einphasengebiete mit zunehmendem α größer werden, wobei die obere Phasengrenze bei den Bio-Par-Systemen mit größeren Ölteilen steiler verläuft. Neben der hohen Salzempfindlichkeit der Lage der Einphasengebiete und der ausgedehnten anisotropen lamellaren Phasen innerhalb dieser wurde auch für die benötigte Salzkonzentration ε in Abhängigkeit von α der gleiche Trend wie bei den untersuchten Dieselmikroemulsionen gefunden. So nimmt ε auch bei den Bio-Par-Systemen mit steigendem α zu, wenn die Einphasengebiete eine vergleichbare Temperaturlage einnehmen sollen. Dabei verdoppelt sich ε von 0.008 auf 0.015 bei gleichzeitiger Halbierung des Wasseranteils von $\alpha = 0.60$ auf 0.80. Eine weitere Halbierung auf $\alpha = 0.90$ lässt ε in ähnlichem Umfang auf $\varepsilon = 0.025$ steigen. Der Salzanteil bezogen auf die gesamte Mikroemulsion bleibt somit für alle Bio-Par-Systeme in erster Näherung konstant. Aus diesen Untersuchungen des Phasenverhaltens von Bio Par-Mikroemulsionen resultiert, dass das für Diesel-Mikroemulsionen bewährte System

H₂O/NH₄Ac - Diesel - Lutensol[®]TO5/Ammoniumacetat mit allen Trends auch auf Bio-Par übertragbar ist. So stehen einphasige Bio-Par-Mikroemulsionen mit $\alpha = 0.90, 0.80$ und 0.60 mit jeweils hinreichender Temperaturstabilität um 60°C für Verbrennungsexperimente zur Verfügung.

3.2 Verbrennungsversuche mit Bio-Par - Mikroemulsionen

Nach der Entwicklung wasserhaltiger Bio-Par-Mikroemulsionen sollte an einem Testmotor geprüft werden, ob mit diesen ähnliche Effekte wie mit Diesel-Mikroemulsionen erzielbar sind. Dazu wurden Verbrennungsexperimente sowohl mit Diesel- als auch mit Bio-Par-Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen bei der Gfe mbH in Gütersloh durchgeführt.

3.2.1 Vergleich von Bio-Par- und Diesel-Mikroemulsionen (Messprogramm)

Um den Einfluss des Wasseranteiles auf die Verbrennungseigenschaften von Bio-Par-Mikroemulsionen zu untersuchen, wurden neben reinem Bio-Par als Referenzkraftstoff zwei Proben aus dem System H₂O/NH₄Ac - Bio-Par - Lutensol[®]TO5/Ammoniumoleat mit $\alpha = 0.90$ und 0.80 mit einem Tensidanteil von $\gamma = 0.10$ ausgewählt (vergl. Abb. 61). Somit beträgt der Wasseranteil der Mikroemulsionen 9% und 18% . Zum Vergleich wurden in einer weiteren Messreihe auch Diesel-Mikroemulsionen des Systems H₂O/NH₄Ac - Diesel - Lutensol[®]TO5/Ammoniumoleat ebenfalls mit $\alpha = 0.90$ und 0.80 jeweils bei $\gamma = 0.10$, also auch mit 9% und 18% Wasser sowie reinen Diesel als Referenzkraftstoff verbrannt. Alle Mikroemulsionen erfüllten die Anforderung, in einem hinreichend großen Temperaturbereich um 60°C stabil einphasig zu sein. Um alle Proben in den einphasigen Zustand zu überführen, mussten diese vor der motorischen Verbrennung erwärmt werden. Der zur Verfügung gestellte, fest installierte Testmotor war einfach und robust, diente zur Stromerzeugung und erreichte bei einer konstanten Einstellung der Drehzahl von $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ eine über alle Messungen konstante Leistung von ca. 5 kW pro Stunde. Daraus ergibt sich eine zur Energieeinspeisung in das Stromnetz angelegte Last von $M \approx 24 \text{ Nm}$. Eigens für diese Versuchsreihe wurde ein externer Behälter als Tank auf einer elektronischen Waage installiert, um den Kraftstoffverbrauch im Verhältnis zur Stromerzeugung genau zu bestimmen. Dabei wurde der über 60°C warme Kraftstoffrücklauf in diesen Behälter zurückgeführt. Während der Versuche wurde der Motor mit jedem Kraftstoff nach einer Vorlaufzeit für die Dauer von 30 bis 40 Minuten unter konstanter Last betrieben. Dabei wurden für jede Probe drei Abgasmessungen durchgeführt, um mit einer einfachen Messtechnik NO_x- und Ruß-Werte zu ermitteln. Die Rußbildung wurde sowohl unter Last als auch im Leerlauf (ohne Last) bestimmt.

3.2.2 Ergebnisse der Verbrennungsexperimente

Bei den Verbrennungsversuchen wurde beobachtet, dass der Motor mit den Mikroemulsions-Kraftstoffen leiser und weicher lief als mit den Referenzkraftstoffen. Im Folgenden wird zunächst der Energieverbrauch in Abhängigkeit des Wasseranteils der verschiedenen Kraftstoffe vorgestellt. Anschließend werden die Schadstoff-Emissionen diskutiert.

3.2.2.1 Der Kraftstoffverbrauch

Die verbrauchte Kraftstoffmasse während des Motorenbetriebes unter Last wurde mit der eingespeisten Strommenge korreliert und als spezifischer Kraftstoff-Verbrauch b_e in g/kWh in Abhängigkeit von dem Wasseranteil W_A der Mikroemulsionen in Abb. 62 aufgetragen. Dort zeigt das linke Diagramm die Diesel- und das rechte die Bio-Par-Systeme. Neben der Gesamtmenge inklusive Wasser (volle Kreise) wird auch der Verbrauch der Kohlenwasserstoffe ohne Wasser (hohle Kreise) sowie die Kraftstoffäquivalente (volle Rhomben) dargestellt.

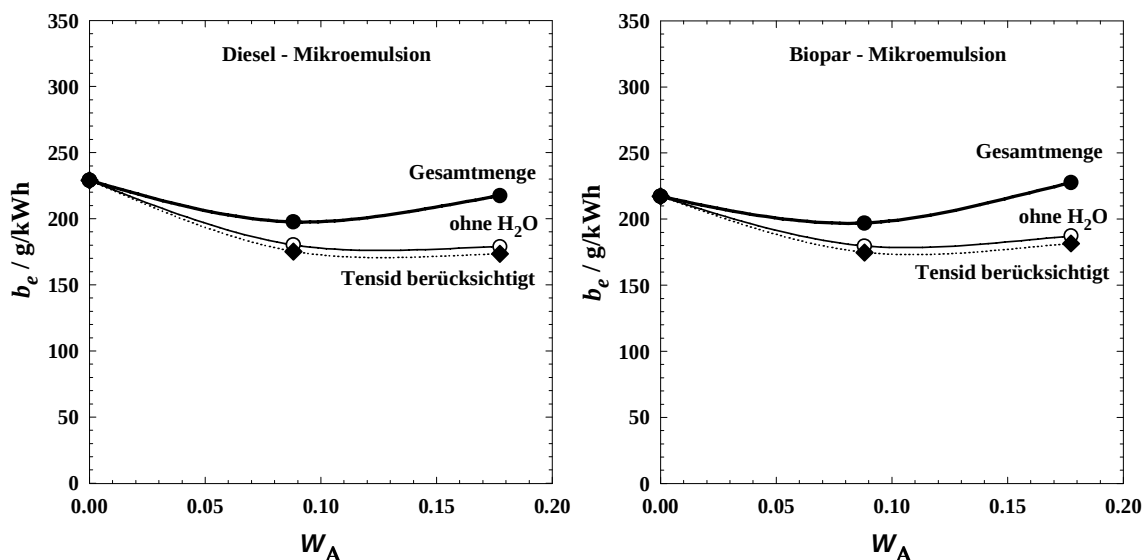


Abb. 62 : Abgebildet ist der Kraftstoffverbrauch in Abhängigkeit des Wasseranteils W_A der H₂O/NH₄Ac - Kraftstoff - Lutensol[®]TO5(C₁₃E₅)/NH₄-Oleat - Mikroemulsionen für die Diesel- (links) und die Bio-Par-Messreihe (rechts). Bei $W_A = 0$ befinden sich die Messwerte der jeweiligen Referenzkraftstoffe. Der Gesamt-Kraftstoffverbrauch mit H₂O wird mit vollen Kreisen, ohne H₂O mit hohlen Kreisen und nach Berücksichtigung des Heizwertes mit vollen Rhomben dargestellt.

Wie zu sehen ist, verbrennt reines Bio-Par mit 217 g/kWh um 5 % effizienter als Diesel mit 229 g/kWh. Überraschender Weise sinkt der Gesamtverbrauch beider Mikroemulsions-Kraftstoffe mit $\alpha = 0.90$ auf ca. 197 g/kWh. Dieses entspricht Reduzierungen in einer Größenordnung von 15 % für die Diesel- und von 10 % für Bio-Par-Mikroemulsion. Mit $\alpha = 0.80$ steigen die Gesamtverbrauchswerte wieder an, wobei dieser für das Diesel-System noch unterhalb des Referenz-Diesels liegt. Wird konservativ nur der Wasseranteil berücksichtigt, so ist zu erkennen, dass der Verbrauch der Kohlenwasserstoffe mit den $\alpha = 0.90$ - Mikroemulsionen auf 180 g/kWh abfällt. Diese Ergebnisse bedeuten eine

Energieeinsparung von über 20 % gegenüber reinem Diesel und von über 15 % gegenüber Bio-Par. Bei Erhöhung des Wasseranteils auf $\alpha = 0.80$ ändert sich der Kohlenwasserstoff-Verbrauch im Diesel-System nicht im Vergleich zu $\alpha = 0.90$, während dieser sich im Bio-Par-System leicht auf 187 g/kWh erhöht, aber dennoch 14 % unterhalb des Wertes für reines Bio-Par liegt. Fließt mit dem Äquivalentkraftstoff-Verbrauch auch der Brennwert der Tensidmischung, welcher in etwa 75 % dem der reinen Kraftstoffe entspricht, mit in die Rechnung ein, so liegen die tatsächlichen Verbrauchswerte noch mal um ca. 2.5 % niedriger. Somit deuten auch diese Messungen auf einen Energiespareffekt von über 10 % hin welcher bei diesem Motor sogar in einer Größenordnung von 20 % liegt. Zudem wurde bezüglich des Kraftstoffverbrauches mit Bio-Par-Mikroemulsionen der gleiche Trend gezeigt wie für Diesel-Mikroemulsionen.

3.2.2.2 Schadstoff-Entwicklung

Neben dem Energieverbrauch lag der Schwerpunkt dieser Untersuchung auf der Änderung der NO_x - und Ruß-Emissionen durch die Bio-Par-Mikroemulsionen in Abhängigkeit ihres Wasseranteils im Vergleich zu den entsprechenden Diesel-Mikroemulsionen. Dabei erwies sich die Messtechnik für NO_x während der Versuche als sehr ungenau, so dass die Einzelwerte sehr großen Schwankungen unterlagen und diese Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten sind. Dennoch zeigt die Darstellung der gemittelten NO_x -Werte in Abb. 63 einen abnehmenden Trend der NO_x -Werte durch die wasserhaltigen Diesel-Mikroemulsionen. So wurden diese von 290 ppm mit Referenzdiesel um ca. 10 % auf 265 ppm mit Wasserzusatz gesenkt. Dagegen schien NO_x bei der Bio-Par-Messreihe um ca. 8 % zuzunehmen. Aber der Wert von 240 ppm für reines Bio-Par ist zu klein und deutet vermutlich auf einen Mess- bzw. Gerätefehler hin. Auffällig ist, dass sowohl für beide Bio-Par-Mikroemulsionen mit 260 ppm als auch für beide Diesel-Mikroemulsionen mit 265 ppm nahe beieinander liegende und vom Wassergehalt unabhängige NO_x -Werte beobachtet wurden.

Die Ruß-Belastung wurde durch visuellen Abgleich von Ruß-Filterpapieren mit Gauwerte-Schablonen bestimmt. Durch die Filterpapiere wurde zuvor eine definierte Abgasmenge geleitet. Dabei wurde bei allen Treibstoffen eine ungewöhnlich hohe Rußmenge festgestellt, so dass zum Vergleich auch Ruß-Bestimmungen im Leerlauf durchgeführt wurden, da ohne Last kleinere Schwärzungsgrade der Filterpapiere zu erwarten waren. Möglicherweise deuten diese hohen Ruß-Werte auf Verunreinigungen im Testmotor hin. Rechts in Abb. 63 sind die Grauwerte entsprechend der Schablonen-Skala der Diesel- und Bio-Par-Messreihen sowohl mit als auch ohne angelegte Last vergleichend dargestellt. Bei allen Kurven ist ein deutlicher Ruß-Abnahme-Trend mit zunehmendem Wasseranteil der Mikroemulsionen erkennbar, welcher bei den Messungen ohne Last ausgeprägter ist. Dabei reduzieren die Bio-Par-Mikroemulsionen die Ruß-Belastung stärker als die Diesel-Mikroemulsionen.

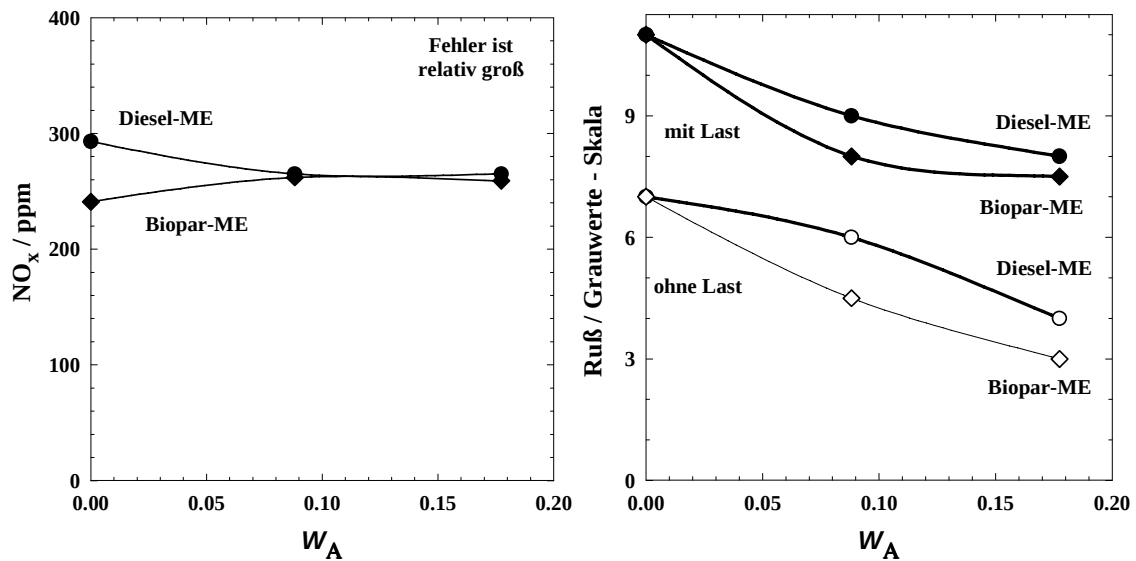


Abb. 63: Die NO_x -Emissionen (links) sind gegen den Wasseranteils W_A der Diesel- (Kreise) und Bio-Par-Mikroemulsionen (Rhomben) der Systeme H_2O/NH_4Ac - Kraftstoff - Lutensol[®] TO5($C_{13}E_5$)/ NH_4 -Oleat aufgetragen. Die Ruß-Belastung (rechts) wurde mit einer Grauwerte-Skala optisch abgeglichen und nimmt sowohl mit Last (volle Symbole) als auch im Leerlauf (hohle Symbole) deutlich mit steigendem Wassergehalt ab.

3.3 Resümee zu den Untersuchungen von Bio Par-Mikroemulsionen

Zur Entwicklung von Bio-Par-Mikroemulsionen durch Untersuchungen des Phasenverhaltens wurde Bio-Par in dem Standard-Basis-Mikroemulsionssystem charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Effizienz von Bio-Par-Systemen mit Tetradekansystemen und die Hydrophobie von Bio-Par mit der von Dodekan vergleichbar sind. Somit ist Bio-Par hydrophober als Diesel und zur vollständigen Solubilisierung des synthetischen Kraftstoffes und Wasser ineinander ist eine größere Tensidmenge erforderlich. Nach dem Austausch des reinen Tensids gegen das technische Lutensol[®] TO5 wurden mit Hilfe von Elektrolyt-Titrationen effiziente H_2O/NH_4Ac - Bio-Par - Lutensol[®] TO5/Ammoniumoleat - Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen zwischen $\alpha = 0.60$ und 0.90 entwickelt. Hierbei stiegen die Salzkonzentrationen ε mit α an, die zur Einstellung von hinreichend temperaturstabilen Einphasengebieten um $60^\circ C$ notwendig waren. Gleichzeitig wurden diese mit zunehmenden α größer. Trotz hoher Ammoniumoleatanteile in der Tensidmischung zeigte das Phasenverhalten einen nichtionischen Charakter. Somit weist das Phasenverhalten von Bio-Par-Mikroemulsionen die gleichen generellen Trends wie die entsprechenden Diesel-Mikroemulsionen auf. Die Verbrennungsversuche mit Diesel- und Bio-Par-Mikroemulsionen erfolgten mit einer vergleichbar einfachen Motor- und Messtechnik. Dabei wurde ein deutlicher Trend zu Energiespareffekten durch die wasserhaltigen Mikroemulsionen beobachtet. Wie zu erwarten, nahmen auch die Ruß-Emissionen in großem Umfang ab. Aufgrund dieser Messungen ist davon auszugehen, dass Bio-Par-Mikroemulsionen wesentlich effizienter und schadstoffärmer verbrennen als reines Bio-Par. Gleichzeitig scheinen Bio-Par-Mikroemulsionen etwas sauberer zu verbrennen als Diesel-Mikroemulsionen. Im Rahmen

dieser Untersuchung wurde gezeigt, dass das Diesel-Mikroemulsionskonzept auf einen weiteren Treibstoff, auf den BTL-Kraftstoff Bio-Par übertragbar ist, und dass wasserhaltige Mikroemulsionen mit diesem Kraftstoff bei ihrer Verbrennung die gleichen Effekte zeigen wie Diesel-Mikroemulsionen.

4 DISKUSSION

Da die Ergebnisse der Untersuchungen zum Phasenverhalten, die zur Entwicklung von Diesel- und BTL-Mikroemulsionen führten, sowie die Ergebnisse der Verbrennungsversuche an Motorenprüfständen überwiegend in Zusammenhang mit ihrer Beschreibung in Kapitel 2 und 3 diskutiert wurden, wird unter Kapitel 4.1 ausführlich der Einfluss von Wasser und Tensiden in Mikroemulsionen auf die motorische Verbrennung diskutiert. Dabei wird auch ein Vergleich zu Untersuchungen mit Emulsionen gezogen. Kapitel 4.2 beschäftigt sich mit praktischen Lösungen zur Umsetzung des Mikroemulsionskonzepts für Anwendungen. Abschließend wird unter Kapitel 4.3 ein Ausblick gegeben.

4.1 Der Einfluss wasserhaltiger Mikroemulsionen auf die Verbrennung

Durch Zusammenfassung aller Versuchsreihen mit wasserhaltigen Diesel- und BTL-Mikroemulsionen ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Wasseranteil der Treibstoffe die Abgastemperatur absank und der Verbrauch an Kohlenwasserstoffen abhängig von den eingestellten Lasten und Drehzahlen abnahm oder konstant blieb. Besonders erstaunlich ist die Beobachtung, dass entgegen des häufig auftretenden Diesel-Dilemmas sowohl NO_x in erheblichem Umfang als auch Ruß bis zur Rußfreiheit reduziert wurde. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach den Ursachen und Mechanismen, die zu diesen günstigen Verbrennungseigenschaften von Mikroemulsionen führen. Dabei spielen sowohl makroskopische physikalische als auch mikroskopische chemische Aspekte eine Rolle. Durch den Wasseranteil, aber auch durch die Strukturierung der Mikroemulsion wird der Ablauf der motorischen Verbrennung grundlegend verändert.

Zu Beginn ist es sinnvoll, die makroskopische Änderung physikalischer Parameter durch wasserhaltige Mikroemulsionen zu betrachten. Die Temperaturen, die im Motor bei der Verbrennung entstehen, beeinflussen diese wiederum entscheidend. Da die Verbrennungstemperaturen aber experimentell nur sehr aufwendig und aufgrund großer lokaler Temperaturunterschiede nur ungenau zugänglich sind, wurden die Abgas-Temperaturen als relatives Maß gemessen. Wie insbesondere Anhand von Abb. 29 gezeigt wurde, nahm die Temperatur des Abgases nahezu linear mit zunehmendem Wasseranteil ab. Dabei wurde eine Abkühlungsrate von ungefähr 5 K je Prozentpunkt Wasser ermittelt. So ist mit 20 % Wasser eine Absenkung von 100 K zu erwarten, was bei Abgas-Temperaturen zwischen 550°C und 650°C eine erhebliche Größenordnung darstellt, in welcher auch die Messergebnisse des ersten Verbrennungsversuches mit 50 bis 100 K bei 18 % Wasser lagen (s. Abb. 13). Da die Abgas-Temperatur mit zunehmender Motorleistung anstieg, fiel die Temperaturniedrigung bei kleinen Leistungen entsprechend geringer aus (s. Abb. 30). Da sich das Abgas nach der Verbrennung auf dem Weg bis zur Messung proportional zur

Temperaturdifferenz des heißen Verbrennungsgases zur Umgebungstemperatur abkühlte, ist davon auszugehen, dass die Abkühlungsraten der Verbrennungstemperaturen, welche im Dieselmotor bei über 2000°C liegen noch deutlich größer waren. Somit ist auch eine Schonung des durch die hohen Temperaturen belasteten Materials der Motorbauteile durch den Einsatz wasserhaltiger Mikroemulsionen wahrscheinlich.

Die Ursache für die Absenkung der Verbrennungstemperatur lag in der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser, welche bei 100°C, und 1 bar 40.656 kJmol⁻¹, bzw. 2.26 kJg⁻¹ [68] beträgt. Durch diese wurde ein Teil der entstandenen Verbrennungswärme entzogen. Hieraus ergibt sich auch die lineare Abhängigkeit von dem Wasseranteil. Da diese Energie im Vergleich zur diesel-motorischen Verbrennung von wasserfreien Kraftstoffen zusätzlich aufgebracht werden muss, ist ein höherer Kraftstoffverbrauch zu erwarten gewesen. Bei allen Prüfstandsmessungen wurden aber nicht nur vollständige Kompensationen der Verdampfungsenthalpie und Wärmekapazität des Wassers sondern teilweise auch Energieeinsparungen beobachtet. So wurde mit den umfangreichen Untersuchungen in Trier gezeigt, dass die Mikroemulsionen bei hohen Drehzahlen und Lasten im Vergleich zum Diesel energieneutral verbrannten, während bei niedrigeren Drehzahlen und insbesondere bei kleinen Lasten mit zunehmendem Wasseranteilen weniger Kohlenwasserstoffe verbraucht wurden (s. Abb. 47). Dabei wurden Reduzierungen der Kraftstoff-Äquivalente um 5 bis 19 % erreicht. Bei den anderen Verbrennungsversuchen in Duisburg (s. Abb. 14) und Salzbergen (s. Abb. 31) sowie bei den Experimenten mit BTL-Mikroemulsionen in Gütersloh (s. Abb. 62) wurde dieser Trend bestätigt. Auffällig war, dass der Energiegewinn überall dort besonders groß war, wo der Motor nicht ideal lief, bzw. weit von den optimalen Betriebsparametern entfernt war. Zur Erklärung dieser Einsparungen können drei voneinander unabhängige Effekte mit jeweils eigenen Beiträgen herangezogen werden. Zum einen veränderte sich das Einspritzverhalten durch die strukturierte Mikroemulsion, wie weiter unten noch näher beschrieben wird. Dabei wurde der Treibstoff zum einen feiner im Verbrennungsraum verteilt. Zum anderen wurde die Querschnittsfläche der Einspritzdüsen um die Wasseranteile des Kraftstoffes quasi-verkleinert, so dass weniger Kraftstoff pro Fläche in den Verbrennungsraum eingespritzt wurde. Dieses führte insbesondere bei kleinen Lasten zu einer effizienteren Verbrennung, da die konventionellen Düsen für diese Betriebspunkte zu groß sind.

Durch einen Blick auf den Kreisprozess einer Maschine in einem p-V-Diagramm, in welchem die geleistete Arbeit durch die Fläche gegeben ist, die von dem Kreisprozess eingeschlossen wird, fällt auf, dass mit sinkender Verbrennungstemperatur bei konstantem Volumen des Zylinders auch der Druck, im einfachsten Fall über die Beziehung aus dem idealen Gasgesetz

$$p = n_g RT/V \quad (\text{Gl. 2})$$

abnimmt. Somit wird auch die Fläche bzw. die geleistete Arbeit entgegen den Beobachtungen kleiner. Da aber im Gegensatz zur Dieselerbrennung durch Mikroemulsionen zusätzliche Wassermoleküle in die Gasphase eingetragen werden, erhöht sich die Gasteilchenzahl n_g erheblich und gleicht in etwa den Temperaturabfall aus. Die Verdampfungsenthalpie des Wassers wird also über eine Art "Dampfmaschinen-Effekt" zurück gewonnen. Dieser Effekt ist aber zur Erklärung der Energieeinsparungen zu klein. Dazu ist es hilfreich, zunächst die Verlustquellen eines Dieselmotors zu betrachten, der durchschnittlich eher schlechte Wirkungsgrade in einer Größenordnung von nur 30% erreicht. So verbleiben ca. 30 % der maximalen Energieausbeute der Kraftstoffe in den Auspuffgasen und ca. 35 % in der Kühlmittelerwärmung und Motorenwärmeabstrahlung. Während der Wirkungsgrad im Getriebe und in der Technik nur um weitere 5 %-Punkte verkleinert wird, ist der Dieselmotor in erster Linie aufgrund seiner ungenutzten Wärmeabgabe eine Verlustmaschine. Und an dieser Stelle wird durch wasserhaltige Mikroemulsionen Energie gewonnen. Der Wärmefluss J_q , welcher auch als Wärmestromdichte bezeichnet wird, ist empirisch durch das Fouriersche Wärmeleitgesetz gegeben (Gl. 3). So ist die Wärmestromdichte durch den Transport einer Wärmemenge Q pro Zeit t und Bezugsfläche F definiert und hängt proportional von dem Temperaturgradienten in z-Richtung und einem Wärmeleitkoeffizienten λ_q ab [82-84].

$$J_q = \frac{\partial Q}{\partial t \cdot F} = -\lambda_q \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{Gl. 3})$$

Da der Wärmefluss über die Wände des Motors somit proportional zur Temperaturdifferenz ΔT zwischen Verbrennungs- und Außentemperatur ist (Gl. 4) wurde dieser Wärmefluss sowie der damit verbundene Energieverlust mit sinkender Verbrennungstemperatur, also mit zunehmendem Wasseranteil der Mikroemulsion reduziert. Da die transportierte Wärmemenge zeitabhängig ist, liegt darin vermutlich ein weiterer Grund für die höhere Effizienzsteigerung bei kleineren Drehzahlen.

$$J_q \sim \Delta T \quad (\text{Gl. 4})$$

Der beobachtete Energiegewinn basierte somit auf der Nicht-Idealität des Verbrennungsmotors. Im Vergleich zu Emulsionen sind die Einsparungen deutlich größer. So wurde z.B. von Untersuchungen mit PuriNOx [35] berichtet, dass der spezifische Energieverbrauch nur um 0.7 % kleiner war. Im Hinblick auf Anwendungen sind diese Ergebnisse z.B. für Busse im innerstädtischen Verkehr besonders interessant, da diese im ständigen Stop and Go überwiegend bei kleinen Drehzahlen und selten mit Volllast betrieben werden, so dass durch den Einsatz von Mikroemulsionen deutliche Absenkungen des Verbrauchs zu erwarten sind. Dieses gilt ebenso für große Schiffsdiesels, welche generell mit niedrigen Drehzahlen fahren.

Die Temperaturabsenkung im Verbrennungsraum ist auch für die erheblichen Reduzierungen der NO_x -Emissionen bei allen Verbrennungsversuchen verantwortlich. Insbesondere durch die Wegnahme der Temperaturspitzen wird weniger NO nach dem Zeldovich-Mechanismus [85] gebildet. Die lineare Temperaturabnahme mit steigendem Wassergehalt der Mikroemulsionen erklärt auch die ebenfalls lineare Minderung der NO_x -Werte, wie sie in Salzbergen gefunden wurde (s. Abb. 33). Dort emittierten je Prozentpunkt Wasser 1 bis 1.5 % weniger NO_x . Dieser Rate entsprechend wurden die NO_x -Werte auch bei dem ersten Verbrennungsversuch in Duisburg mit einem Wassergehalt von 18 % in der Mikroemulsion um bis zu 26 % gesenkt (s. Abb. 15). Bei den besonders aufschlussreichen Messungen in Trier wurden die NO_x -Werte ebenfalls in linearer Abhängigkeit vom Wasseranteil sowie in starker Abhängigkeit von der jeweils eingestellten Last in einer Größenordnung von 20 bis 60 % verringert. (s. Abb. 50). Allerdings riss der lineare Verlauf bei kleineren Drehzahlen ab ca. 27 % Wasser ab, wie es in Abb. 61 zu erkennen ist. Möglicherweise sind dort für weitere Reduzierungen überproportionale größere Temperaturabsenkungen notwendig. Bei höheren Drehzahlen, also bei höheren Temperaturen verliefen die Kennlinien über 27 % Wasser hinaus linear. Ein weiteres Argument, dass die Reduzierung der NO_x -Werte auf der Temperaturabsenkung und nicht auf der Mikrostrukturierung der Kraftstoffe beruht, liefert ein Vergleich mit der Verbrennung von Emulsionen mit geringer Strukturierung. In Abb. 64 werden zwei repräsentative Messreihen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/Ammoniumoleat bei einer mittleren Last von $M = 200 \text{ Nm}$ mit den Drehzahlen $n = 1800$ und 2100 min^{-1} mit Diesel-Emulsions-Daten von Velji [10] verglichen. Dabei wurden die Werte jeweils auf die Referenzkraftstoffe normiert. Wie in der linken Graphik zu sehen ist, nehmen die NO_x -Werte mit zunehmendem Wasseranteil gleichartig ab. Auch die geschichtete Wassereinspritzung führt zu ähnlichen Effekten. Daraus folgt, dass der gleichzeitige Wassereintrag mit dem Kraftstoff in die Verbrennungskammer und die damit verbundene Innenkühlung der entscheidende Faktor ist.

Im Gegensatz zum NO_x nahm der Ruß-Ausstoß nicht linear, sondern schon mit kleinen Wasseranteilen drastisch ab. Nachdem sich schon bei dem ersten Verbrennungsversuch in Duisburg (s. Abb. 15) eine deutliche Rußminderung abzeichnete, wurde dieser Trend sowohl in Salzbergen (s. Abb. 34) als auch in Trier (s. Abb. 52 und 53) herausgefunden. Dabei sank die Rußbelastung sogar bis unter die Messgenauigkeit der Analytik, so dass die Verbrennung der Mikroemulsionen ab einem Wassergehalt von ca. 27 % als rußfrei bezeichnet werden konnte. Diese starke Abnahme fand also schon mit kleinen Wasseranteilen unterhalb von 10 % statt und deutet so auf einen anderen Verbrennungsmechanismus hin, der nur über neue chemische Prozesse erklärbar ist. Auch Diesel-Emulsionen reduzieren den Ruß in Abhängigkeit des Wassergehaltes mit einem ähnlichen abfallenden Kurvenverlauf, wie es in Abb. 64 rechts zu erkennen ist. Erstaunlicherweise liegt die Mikroemulsionskurve aber deutlich tiefer. So reduzieren die Mikroemulsionen den Ruß-Ausstoß doppelt so stark wie die von Velji [10] beschriebenen Emulsionen. Während mit Emulsionen mit 18 % Wasser noch

60 % des Rußes wie der Referenzdiesel emittieren, sind es mit Mikroemulsionen weniger als 20 %. Mit 36 % Wasser verbrennen Emulsionen mit 40 % Ruß und Mikroemulsionen rußfrei. Auch mit PuriNOx [35] können nur 50 bis 65 % Ruß, ähnlich wie mit Aquazole [12] vermieden werden.

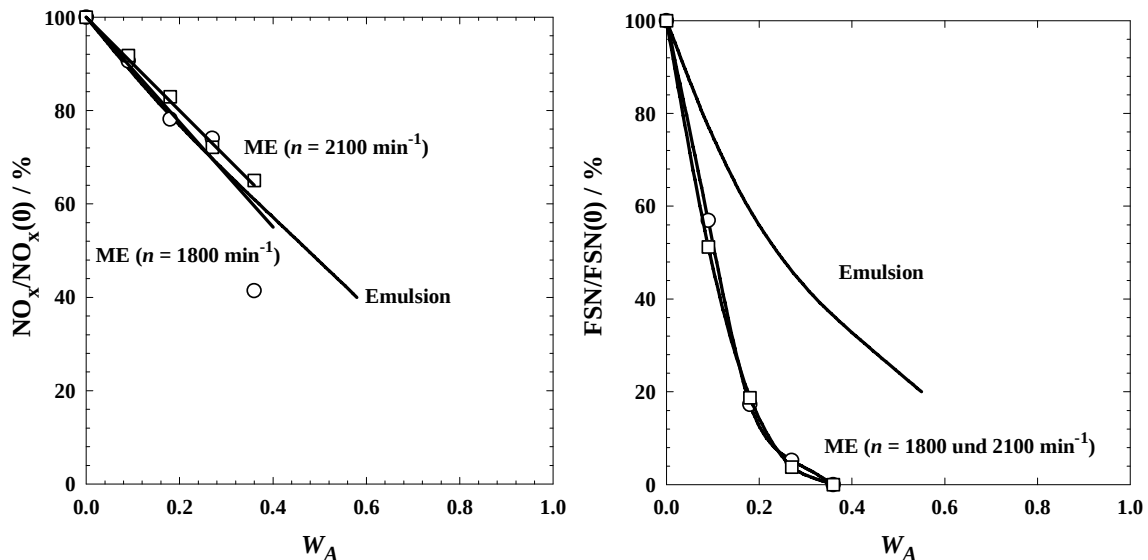


Abb. 64 : Zum Vergleich zur Verbrennung von Diesel-Mikroemulsionen und Diesel-Emulsionen wurden Emulsionsdaten von Velji [10] herangezogen. Für die Mikroemulsionen wurden zwei repräsentative Messreihen bei $M = 200 \text{ Nm}$ mit $n = 1800$ (Kreise) und 2100 min^{-1} (Quadrate) mit dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol[®]TO5(C_{13}E_5)/Ammoniummoleat ausgewählt. Zum Vergleich wurden die Werte auf den jeweiligen Referenzkraftstoff normiert. Während die NO_x -Emissionen (links) gleichartig mit steigendem Wassergehalt abnehmen, wird der Ruß-Ausstoß (rechts) durch die Mikroemulsion mehr als doppelt so stark reduziert.

Aus diesem Vergleich folgt ein großer Einfluss der Mikrostrukturen auf das Brennverhalten. Während das Wasser in Emulsionen mehrere relativ mikroskalare Tropfen mit polydispersen Größenverteilungen bildet, liegen Wasser und Kraftstoff in Mikroemulsion in nanoskalaren Strukturen nebeneinander. Dessen Strukturgrößen sind monodispers und um mehrere Größenordnungen kleiner als die der Emulsionen. Diese Strukturen der Mikroemulsion sowie die niedrige Grenzflächenspannung führen wahrscheinlich bei der Einspritzung in den Verbrennungsraum zu kleineren Spray-Tröpfchen mit feineren Verteilungen. Das Wasser mit seinem im Vergleich zum Diesel niedrigeren Siedepunkt verteilt bei seiner Verdampfung das Öl wie ein Wassertropfen in einer heißen Pfanne. Aus diesen beiden Aspekten resultiert eine homogenere Verteilung der Verbrennungsgasmischung. Gleichzeitig liegt auch im Verbrennungsgas der Kraftstoff sehr dicht neben dem Wasser, welches bei den hohen Verbrennungstemperaturen partiell in O-, OH- und H-Radikale, aber auch in H_2 und O_2 zerfällt [86]. Dabei steigt der prozentuale Anteil des thermisch gespaltenen Wassers mit steigender Temperatur an, so dass bei 2000°C schon 0.87 % des Wassers gespalten ist. Zur thermischen Spaltung kommt noch eine chemische Spaltung in Kombination mit Kohlenwasserstoffen hinzu. Diese Spaltungsprodukte, insbesondere die OH-Radikale fördern

wiederum in unmittelbarer Nähe zu den Kohlenwasserstoffen deren vollständige Verbrennung, welche über zahlreiche schnelle Radikal-Reaktionen verläuft. Dazu reichen auch schon geringere Wasseranteile der Mikroemulsionen mit deutlich kleineren H_2O -Spaltungsgraden als 0.87 % aus.

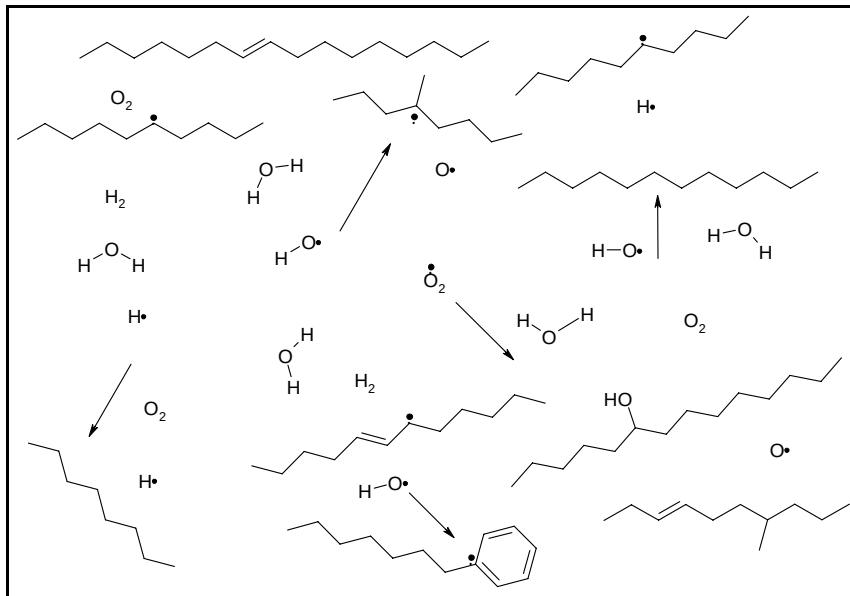


Abb. 65: Sowohl die Radikale aus dem Mikroemulsions-Wasser als auch die Mikrostrukturierung mit einer engen räumlichen Nähe von Kraftstoff und Wasser führen zu einer vollständigeren und homogeneren Verbrennung der Kohlenwasserstoffe.

In einem regulären Diesel-Luftgemisch müssen die Sauerstoffmoleküle vergleichsweise langsam zu den Kohlenwasserstoffen diffundieren. In homogeneren Diesel-Wasser-Luftgemischen entstehen die Radikale in unmittelbarer Nachbarschaft (Abb. 65) und verhindern eine frühzeitige Bildung von C_3H_3 als Vorläufersubstanz für PAK's [87,88], aus welchem der besonders gesundheitsschädliche Ruß zusammengesetzt ist. Wird dennoch Ruß gebildet, so bietet seine Oberfläche geeignete Angriffsflächen für OH-Radikale und wird verbrannt. Da das durch die reguläre Diesel-Verbrennung gebildete Wasser keinen Einfluss auf die Verbrennung erkennen lässt, ist die Anwesenheit von Wasser schon zu Beginn des schnellen Verbrennungsprozesses erforderlich. Darüber hinaus liefern auch die eingesetzten Tenside, insbesondere C_{12}E_j mit ihren Ethoxylatgruppen zusätzliche OH-Radikale. Somit wird die Verbrennung durch die Mikroemulsionen homogener, vollständiger und nähert sich einer benzinartigen Verbrennung an. Emulsionen mit größeren Strukturgrößen rufen entsprechend kleinere Effekte hervor. Durch geschichtete und direkte Wassereinspritzungen wird die Rußbildung sogar erhöht. Dabei sind die molekularen Entfernungen zu groß, so dass lediglich die Verbrennungstemperatur herabgesetzt wird. Aber unterhalb von 1800°C nimmt bei ungünstigen C/O-Verhältnissen die Rußbildung deutlich zu [87,89]. Eine weitere Frage besteht darin, wie gesundheitsschädlich der verbleibende Ruß ist, der z.B. bei kleineren Wasseranteilen der Mikroemulsionen noch emittiert wird. Aufgrund einer ausführlichen toxikologischen Untersuchung mit PuriNOx am Lovelace Respiratory Research Institute

(USA) [90] ist davon auszugehen, dass die Gesundheitsrisiken des Restrußes eher geringer einzustufen sind.

Der optimale Wasseranteil der Mikroemulsionen wurde bei den Messungen in Trier bei ungefähr 27 % gefunden. Dieser Wert scheint aber für jeden Motor unterschiedlich zu sein, wie es der erste Praxistest beim TÜV in Essen gezeigt hat. An dieser Stelle stellt sich die generelle Frage nach dem einschränkenden Mechanismus, der bei hohen Wasseranteilen nur noch geringe oder keine weiteren Verbesserungen der Verbrennungseigenschaften zulässt oder diese bei noch größeren Wasseranteilen wieder verschlechtert. Auf der Suche nach diesem ist zunächst von dem trivialen Standpunkt auszugehen, dass die Verbrennung ohne Wasser regulär verläuft und mit 100 % Wasser nicht stattfindet. Dazwischen wird die Verbrennung zunächst mit zunehmendem Wasseranteil verbessert. Diese Tatsache führt in logischer Konsequenz mindestens zu einem Optimum. Bei höheren Wasseranteilen dominiert dann der gegenläufige Mechanismus. Durch Betrachtung des unteren Heizwertes von Diesel mit 43.0 kJ/g [91] und der Verdampfungsenthalpie von Wasser mit 2.26 kJg⁻¹ [68] sollte eine Verbrennung sogar mit 95 % Wasser in der Mikroemulsion noch möglich sein. Da die Verbrennung schon mit deutlich kleineren Wasseranteilen unvorteilhaft wurde, kann der Mechanismus nicht über die fehlende Wärmeenergie begründet werden. Wird allerdings die zeitliche Abfolge der Verbrennung über den Kurbelwinkel betrachtet, so ist ersichtlich, dass diese Wärmeenergie nicht schon bei kleinen Winkeln zur Verfügung steht. Zu diesem Zeitpunkt verdampft aber das Wasser, so dass die zu Beginn gewonnene Energie verbraucht wird. Ist der Wasseranteil zu hoch, wird die Verbrennung an dieser Stelle gelöscht. Bei hohen, aber nicht mehr optimalen Wasseranteilen kommt es so zu partiellen Zündverzügen, welche in der Kaltstartphase verstärkt auftreten können. Diese Zündverzögerungen führen zur unvollständigen Verbrennung, so dass der Vorteil durch die wasserhaltigen Treibstoffe schon mit relativ wenigen Zündverzügen negativ übertroffen wird. Um die Zündwilligkeit des Treibstoffes zu erhöhen und somit größere Wasseranteile zu ermöglichen, besteht u. a. die Möglichkeit, dem Diesel geringe Mengen Benzin hinzu zu fügen. Eine Beimischung von 1.8 % senkt den Flammpunkt von Diesel um rund 40 K ab [92], so dass dieser auch bei erniedrigten Temperaturen zündfähig wird. Eine weitere Möglichkeit liegt auf der technischen Seite in der Vorverlegung des Zündzeitpunktes.

Die Unsicherheit durch die unterschiedlichen, motorabhängigen Wasser-Grenzanteile sind durch einen Sicherheitsabschlag vom Optimum umgehbar, zumal die Verbrennungseigenschaften auch mit etwas geringeren Wasseranteilen schon erheblich verbessert werden. So ist der Langzeitversuch mit einem Lastkraftwagen bei der AWB in Köln ohne Probleme angelaufen. Erste Abgasuntersuchungen zeigten eine Ruß-Minderung von 80 % mit einem Wassergehalt der Mikroemulsion von 17 % (s. Tab. 2). Somit wurden die Ergebnisse der Motorenprüfstandsuntersuchungen in der Praxis eindrucksvoll reproduziert. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Verbrennung von Diesel- und BTL-

Kraftstoffen in Form von Mikroemulsionen besonders schadstoffarm und effizient ist. Die Mikrostrukturierung führt zu wesentlich besseren Verbrennungseigenschaften, als diese von wasserhaltigen Emulsionen erreichbar sind. Somit liegen die Vorteile von Mikroemulsions-Kraftstoffen gegenüber Emulsionen nicht nur in der Stabilität, sondern auch in der besseren Verbrennung. So ist mit Mikroemulsionen eine rußfreie, motorische Verbrennung von Diesel möglich.

4.2 Praktische Lösungen für die anwendungsbezogene Nutzung von Mikroemulsionen als Kraftstoff

Nachdem sich wasserhaltige Mikroemulsions-Kraftstoffe durch ihre positive Wirkung auf die motorische Verbrennung als zukunftsweisend ausgezeichnet haben und der erste Praxistest erfolgreich angelaufen ist, stellt sich die Frage nach der technischen Realisierung von dauerhaften Anwendungen. Hierbei ist insbesondere die Motortechnische Seite gefragt, da Mikroemulsions- und Motortechnik aufeinander angepasst werden müssen, um die Vorteile der Mikroemulsionen optimal ausschöpfen zu können. Für die praktische Umsetzung ergeben sich dabei zwei Modelle mit verschiedenen Ansätzen. So können Mikroemulsionen zum einen als fertiges Produkt verwendet und zum anderen mit einer On-Board-Mixing-Technologie direkt vor der Verbrennung hergestellt werden.

Soll die Mikroemulsion als fertiges Produkt in einen Tank gefüllt werden, ist vor Allem eine hohe Temperaturstabilität insbesondere bei tiefen Temperaturen erforderlich. Mit einem thermostatisierbaren Tank können auch Mikroemulsionen mit kleineren Einphasengebieten zum Einsatz kommen. Darüber hinaus besteht die Option, durch eine genaue Temperierung des Einspritzsystems Mikroemulsionen mit exakt definierten Strukturen in den Verbrennungsraum einzuspritzen. Denkbar ist auch eine Konfektionierung der Mikroemulsion als Konzentrat, das durch Zugabe in einen Tank mit Diesel verdünnt wird. Dieses müsste allerdings variable Mischungsverhältnisse z.B. parallel zur Binodalen im Phasenprisma zulassen. Aufgrund der notwendigen Elektrolytkonzentration, die mit abnehmendem Wasseranteil ansteigt, sind solche Konfektionierungen ohne festgelegte Diesel zu Konzentrat Verhältnisse nur schwer realisierbar. Alle genannten Lösungen können sowohl in stationären Motoren wie z.B. in Blockheizkraftwerken (BHKW) als auch in beweglichen Objekten umgesetzt werden. Um bei einer späteren Verwendung über Bus- und LKW-Flotten sowie kommunalen Fuhrparks mit autarker Kraftstoffversorgung hinaus Entmischungsprobleme durch verschiedene Mikroemulsionsprodukte konkurrierender Anbieter zu vermeiden, sollten diese möglichst miteinander kompatibel sein.

Mit Hilfe eines Zweitanksystems werden Fahrzeuge von einer flächendeckenden Treibstoffversorgung unabhängig. In Abb. 66 ist z.B. das Zweitanksystem schematisch

abgebildet, mit welchem ein Lastkraftwagen im Rahmen des Praxistest bei der AWB in Köln ausgerüstet wurde. So kann der Motor (6) sowohl im Vor- als auch im Nachlauf mit Diesel betrieben werden. Mit dem Vorlauf wird die diskutierte Kaltstartproblematik umgangen. Der Nachlauf soll nach Abstellen des Motors eventuell über die Phasengrenzen hinaus erhitzte Mikroemulsion in den Leitungssystemen verhindern. Insbesondere bei dem Einsatz von Mikroemulsionen mit nur hinreichender Temperaturstabilität können so Phasenseparationen vorgebeugt werden. Zur Vermeidung einer ungünstigen Vermischung von Diesel und Mikroemulsion dienen zwei getrennte Kraftstoff-Kreisläufe mit separaten Kraftstofffiltern (3). Der Zulauf zum Einspritzsystem sowie der Kraftstoff-Rücklauf wird über elektronische Ventile (4) gesteuert, so dass sowohl manuell als auch automatisch zwischen den Kraftstoffen umgeschaltet werden kann. Damit keine Mikroemulsion in den Dieseltank (2) gelangt, ist nach Umschaltung auf Diesel ein verlängerter Rücklauf von wenigen Sekunden in den Mikroemulsionstank (1) zweckmäßig. Dort ist eine geringfügige Dieselfzuführung eher unproblematisch. Optional können auch hier der Tank, Leitungs- oder Einspritzsysteme mit der Abwärme des Motors beheizt werden.

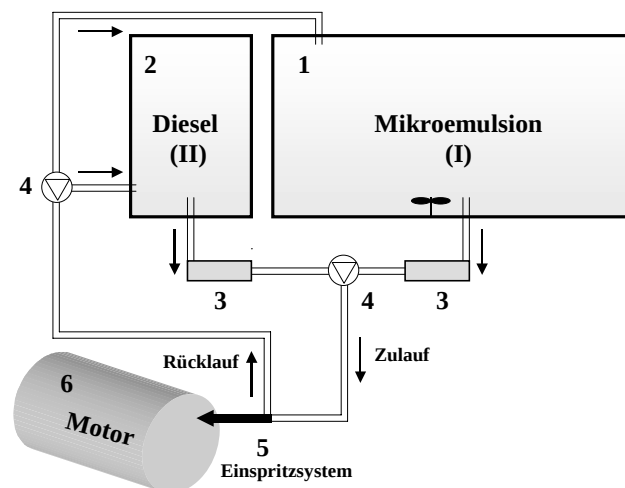


Abb. 66: In einem Zweitanksystem wird durch zwei unabhängige Kraftstoffkreisläufe mit separaten Kraftstofffiltern (3) eine Vermischung von Mikroemulsion aus Tank (1) und Diesel aus Tank (2) vermieden. Die Kraftstoffzufuhr zum Einspritzsystem (5) am Motor (6) wird mit elektronischen Ventilen (4) gesteuert, um z.B. wie bei dem Praxistest bei der AWB in Köln durch einen Vor- und Nachlauf mit Diesel Kaltstartprobleme zu vermeiden.

Die Eigenschaft der spontanen Ausbildung von Mikroemulsionen ermöglicht eine besonders elegante und flexible Form des Einsatzes der gleichen. Ein On-Board-Mixing-System, wie es in Abb. 67 skizziert ist, ist auch für Mikroemulsionen mit hinreichender chemischer, biologischer und Temperatur-Stabilität geeignet. Mit diesem System wird normaler Diesel getankt (1), welcher zunächst mit einer Tensidmischung oder, optional mit einer konzentrierten Tensid-Diesellösung (2) über einen statischen Mischer (5) zusammengeführt wird. Anschließend wird die wässrige Komponente (3) mit einem weiteren statischen Mischer

hinzugefügt, so dass sich die Mikroemulsion ausbildet. Zur sicheren Einstellung des einphasigen Zustandes befindet sich ein Rührer (6) in dem Mikroemulsions-Zwischenbehälter (4). In diesen fließt auch der im Einspritzsystem (7) erwärmte, aber nicht in den Motor (9) eingespritzte und möglicherweise eingetrübte Kraftstoff zurück. Wie bei dem Zweitanksystem beschrieben, sind auch hier ein zweiter Kraftstoffkreislauf für Diesel sowie Temperierungen einzelner Elemente möglich.

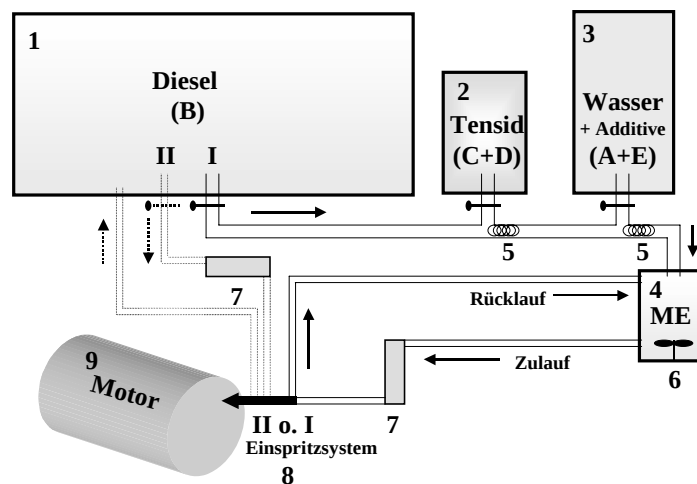


Abb. 67: Zum On-Bord-Mixing wird mit einem Mehrtanksystem Diesel aus Tank (1) mit einer (dieselhaltigen) Tensidmischung aus Tank (2) durch einen (statischen) Mischer (5) zusammengeführt. Mit der wässrigen Komponente aus Tank (3) bildet sich spontan eine Mikroemulsion aus. In dem kleinen Mikroemulsions-Zwischenbehälter (4) dient ein Rührer (6) zur Einstellung der Einphasigkeit insbesondere nach Rücklauf des Kraftstoffes. Optional kann der Motor (9) durch einen zweiten separaten Kraftstoffkreislauf (punktiert) zum Einspritzsystem (8) mit eigenem Kraftstofffilter (7) auch mit reinem Diesel betrieben werden.

Das On-Board-Mixing-System erlaubt zudem variable Wasseranteile, sofern es das Phasenverhalten aufgrund der Salzabhängigkeit zulässt. So könnte über eine elektronische Steuerung für jeden Betriebspunkt des Motors der exakt optimale Wasseranteil gewählt werden. Wird ein Reservoir für die wässrigen Additive vorgehalten, ist auch die Gewinnung von Kondenswasser aus abgekühltem Abgas z.B. auf einem Schiff denkbar. Neben solchen speziellen Anwendungen, bieten zunächst stationäre Motoren wie z.B. in Blockheizkraftwerken Einsatzmöglichkeiten für ein solches Mehrtanksystem. Aber die hohe Flexibilität dieses Systems kompensiert den technischen Aufwand, so dass diese Lösung auch in mobilen Fahrzeugen angewendet werden kann. Diese zahlreichen Realisierungsvorschläge zeigen, dass die Verwendung von wasserhaltigen Mikroemulsions-Kraftstoffen möglich und nach einer technischen Optimierung noch effektiver ist.

4.3 Ausblick und Perspektiven

Die weit reichenden Ergebnisse der vorliegenden Arbeit fordern zum einen eine Reihe weiter führender Untersuchungen heraus und eröffnen zum anderen neue Möglichkeiten insbesondere im Hinblick auf technische Anwendungen.

So werfen die Untersuchungen von Kraftstoff-Mikroemulsionen mit Ammoniumoleat als ionische Tensidkomponente die spannende Frage auf, wodurch das nichtionische Phasenverhalten auch bei großen δ -Werten verursacht wird. Darüber hinaus kann eine weiterführende Untersuchung der Phasenumwandlungskinetik an den gleichen Systemen wichtige Erkenntnisse sowohl für die Mikroemulsionstheorie als auch für Anwendungen in der Praxis liefern. Zum Thema Rußbildung stellt sich die Frage nach der Änderung von Form, Größe und Beschaffenheit der Rußpartikel sowie nach deren Beladung mit Schadstoffen durch Mikroemulsionen, deren Wasseranteil so klein ist, dass zwar reduzierte, aber noch messbare Rußmengen beobachtbar sind. Möglicherweise lassen sich aus solchen Untersuchungen auch tiefer greifende Erkenntnisse zu Rußpartikeln im Allgemeinen gewinnen. Bei der motorischen Verbrennung von Mikroemulsionen können durch Analyse des Spraybildes bei der Kraftstoffeinspritzung weitere Rückschlüsse auf innermotorische Prozesse getroffen werden. Mit abgeänderten Verbrennungsexperimenten besteht die Möglichkeit, zusätzliche Verbesserungen zu erzielen. So ist zu prüfen, ob durch systematische Erhöhungen der Einspritzmengen die maximale Motorleistung unter Beibehaltung der anderen positiven Effekte erhöht wird. In einer größeren Verdichtung sowie in einer Vorverlegung des Zündzeitpunktes liegen weitere Optionen. Des Weiteren bestehen durch die Temperaturabsenkung der wasserhaltigen Kraftstoffe neue Perspektiven sowohl bei der Verwendung anderer Materialien im Motorbau als auch in der Kombination mit weiteren innermotorischen Maßnahmen zur Verbesserung von Verbrennungseigenschaften.

Analog zu Diesel und BTL kann das Mikroemulsionskonzept auf viele andere fossile und biogene Kraftstoffe wie z.B. Bioöle, RME, Benzin, Kerosin (Jet-A-Fuel) und Schweröl übertragen werden. Auch eine Beimischung von Bioethanol erscheint sinnvoll. Wertvolle Perspektiven liegen in der Anwendung der mit wasserhaltigen Mikroemulsionen erzielten Erkenntnisse. So sollen die Praxisteste mit Lkws bei der AWB fortgesetzt und bis hin zum Flottenbetrieb ausgedehnt werden. Gleichzeitig können Langzeitversuche in Blockheizkraftwerken begonnen werden. Dabei soll auch die Eignung der Motorbauteile und Leitungssysteme für Mikroemulsionen untersucht und gegebenenfalls verbessert werden. Nach beidseitiger Anpassung und Optimierung von Motortechnik und Mikroemulsionen aufeinander ist ein mittelfristiger Einsatz zunächst in Blockheizkraftwerken sowie Bus- und LKW-Flotten mit eigener Kraftstoffversorgung möglich. Zudem ist neben Spezialanwendungen die Verwendung von Mikroemulsions-Treibstoffen z.B. bei

Schiffsdieseln und im Bahnverkehr realistisch. Anschließend ist eine flächendeckende Nutzung auch mit Pkws und Flugzeugen denkbar.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Sinne der Nachhaltigkeit stellt die Einsparung von Kraftstoffen auf Basis fossiler Energieträger und deren schadstoffarme Verbrennung eine große Herausforderung dar. Dadurch sollen Ressourcen geschont, die Emissionen von klimaschädlichem CO_2 eingeschränkt und insbesondere die Luft- und Lebensqualität durch die Senkung bodennaher Schadstoffe wie Ruß und NO_x verbessert werden. Eine Möglichkeit zur Verfolgung dieser Ziele besteht in der Verbrennung der Kraftstoffe mit Wasserzusätzen. Eine neuartige und viel versprechende Weiterentwicklung dieses Verfahrens ist der Einsatz von thermodynamisch stabilen Kraftstoff-Mikroemulsionen, in denen Wasser und Kraftstoff nanostrukturiert nebeneinander vorliegen. Solche verbrennbaren Mikroemulsionen wurden in dieser Arbeit entwickelt und an Motorenprüfständen auf Energieverbrauch und Schadstoff-Emissionen untersucht.

Dazu wurde zunächst das Phasenverhalten von Kraftstoff-Mikroemulsionen, beginnend mit Diesel in dem Basissystem H_2O - technisches Öl - C_{12}E_5 charakterisiert (vergl. Abb. 2). Es zeigte sich, dass die Effizienz des Systems mit der des Dekansystems vergleichbar ist, während die Phaseninversionstemperatur mit der des Oktan-Systems übereinstimmt. Von diesem System ausgehend, wurde zunächst das homologenreine C_{12}E_5 durch ein technisches Tensid ersetzt. Aus einer Vielzahl technischer, nichtionischer Tenside, die im System H_2O - Diesel - technisches Tensid charakterisiert wurden (vergl. Abb. 4, 5), erwies sich Lutensol[®]TO5 als das geeignetste Tensid. Um die Temperaturstabilität dieser Kraftstoff-Mikroemulsion zu erhöhen, wurde im nächsten Schritt das ionische Tensid AOT zuerst in seiner reinen, dann in seiner technischen Form (Lutensit[®]ABO) hinzu gegeben. So konnten für unterschiedlichste Wasseranteile mit geeigneten Mischungen aus diesen nichtionischen und ionischen Tensiden einphasige brennbare Mikroemulsionen mit hinreichender Temperaturstabilität (vergl. Abb. 20 und 23) entwickelt werden. Die Temperaturlage der Einphasengebiete wurde mit dem brennbaren Elektrolyten Ammoniumcarbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) eingestellt. Diese stark von der Elektrolytkonzentration abhängigen Systeme wiesen bei den gewählten Tensidmischungsverhältnissen nichtionisches Phasenverhalten auf, welches mit zunehmendem Salzgehalt zu tieferen Temperaturen verschoben wurde. Aufgrund des hohen Anwendungspotentials wurde dieses Mikroemulsions-Konzept im Juli 2003 in der BRD und im Juli 2004 in den PCT-Staaten zum Patent angemeldet [65-67].

Parallel zu den Untersuchungen des Phasenverhaltens wurde im November 2003 ein erster Verbrennungsversuch an einem Motorenprüfstand der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die Verbrennung einer $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol[®]TO5/AOT - Mikroemulsion mit 18 % Wasser in einem einfachen Hatz-Motor zeigte eine deutliche Reduzierung von NO_x (-26 %), CO (-32 %) und Ruß (37 %) sowie einen leicht verbesserten

Wirkungsgrad bei gleichzeitiger Abnahme der Abgastemperaturen (vergl. Abb. 14 und 15). Darauf hin finanzierte die PROVendis GmbH im Hinblick auf eine schnelle Verwertung des Patents Prüfstandmessungen an einem modernen VW-TDI-Motor bei der Firma I.S.P. in Salzbergen. Dort wurden Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Diesel - Lutensol®TO5/AOT mit variierenden Wasseranteilen von 0 bis 36 % verbrannt. Dabei sank aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser mit zunehmendem Wassergehalt die Abgas- und somit auch die Verbrennungstemperatur linear (vergl. Abb. 29). Während für die Reduzierung von NO_x ebenfalls eine lineare Abhängigkeit vom Wassergehalt gefunden wurde (vergl. Abb. 33), wurde die Rußbildung schon mit kleinen Wasseranteilen fast vollständig verhindert (vergl. Abb. 34). Allerdings verursachte die durch das ionische Tensid AOT in den Verbrennungsprozess eingetragene Sulfatgruppe Ablagerungen im Turbolader.

Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt das für den Verbrennungsprozess schädliche AOT durch das umweltfreundliche und motorverträgliche Ammoniumoleat ersetzt. Zudem wurde als Elektrolyt das grenzflächenaktive Ammoniumacetat (NH_4Ac) anstelle des Ammoniumcarbonats verwendet. Diese Mischungen des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol®TO5/Ammoniumoleat lieferten für variierende Wasseranteile von 9 bis 45 % einphasige brennbare Mikroemulsionen mit hinreichender Temperaturstabilität (vergl. Abb. 41). Dabei erwies sich das auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Ammoniumoleat als sehr effizientes Tensid, welches die Ausbildung anisotroper Phasen stark begünstigt. Durch eine optionale Beimischung von Ethanol konnten diese anisotropen Phasen allerdings wieder erheblich zurückgedrängt werden (vergl. Abb. 38). Überraschender Weise wurde auch mit hohen Anteilen des ionischen Tensids in der Tensidmischung nichtionisches Phasenverhalten beobachtet.

Diese hinsichtlich Umweltfreundlichkeit und Motorverträglichkeit optimierten Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Ac}$ - Diesel - Lutensol®TO5/Ammoniumoleat wurden im Rahmen einer Kooperation mit der FH Trier in umfangreichen Prüfstandmessungen an einem Deutz-Motor untersucht. Dabei wurden bei stationären Betriebspunkten des Motors mehrere Drehzahlen und Lasteneinstellungen zu Kennlinien kombiniert, um Energieverbrauch und Schadstoffemissionen bei jeweils konstanten Leistungen in Abhängigkeit von dem Wasseranteil mit Referenzdiesel zu vergleichen. Die Verbrennungsmessungen zeigten, dass der Energiebedarf, d.h. die Menge der verbrauchten Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Drehzahlen und kleinen Lasten mit zunehmenden Wasseranteilen der Mikroemulsionen um 5 bis 19 % reduziert werden (vergl. Abb. 47). Somit wurde nicht nur die zusätzliche zur Verdampfung des Wassers aufgebrauchte Energie kompensiert, sondern auch der ungünstige Wirkungsgrad der Verbrennungsmotoren verbessert. Denn während durch den zusätzlichen Druck der verdampften Wassermoleküle die niedrigere Verbrennungstemperatur ausgeglichen wurde, führte diese bei gleicher geleisteter Arbeit zu kleineren, zur Temperaturdifferenz proportionalen Wärmeverlusten.

Von besonderem Interesse war auch hier der Einfluss der Kraftstoff-Mikroemulsion auf die Emissionen von Schadstoffen. Da die Emission des Treibhausgases CO_2 direkt von den verbrannten Kohlenwasserstoffen abhängt, verringerte sich mit der Abnahme des Verbrauchs auch der Netto- CO_2 -Ausstoß durch die Mikroemulsionen (vergl. Abb. 49). Aufgrund der niedrigeren Verbrennungstemperaturen sank zudem die Emission von NO_x deutlich um 20 bis 60 % (vergl. Abb. 50 und 51). Den größten Effekt zeigten diese optimierten Kraftstoff-Mikroemulsionen bei der Reduzierung des Ruß-Ausstoß, der um bis zu 95 % reduziert wurde (vergl. Abb. 52 und 53). Diese Beobachtung wurde in transientem Motorenbetrieb reproduziert (vergl. Abb. 54). Erklärt werden kann diese Reduzierung durch die Bildung eines sauerstoff- und radikalreicheren Verbrennungsgasgemisches in nanoskopischer Nähe zum Öl, wodurch der Abbau der Kohlenwasserstoffe schneller und vollständiger abläuft. Deshalb wird Ruß auch erheblich stärker durch Mikroemulsionen als durch Emulsionen reduziert (vergl. Abb. 64). Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass entgegen der häufig beobachteten gegenläufigen Effekte (Diesel-Dilemma) Ruß und NO_x gleichzeitig reduziert wurden. Diese Ergebnisse wurden anlässlich der Verleihung des Kölner Umweltpreises 2005 besonders hervorgehoben. Zudem wurde im Dezember 2005 ein Praxistest mit einem LKW (Mercedes Vario, 110 kW) bei der AWB in Köln begonnen, welcher mit einer H_2O /Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol[®]TO5/Ammoniumoleat- Mikroemulsion mit 17 % Wasser betrieben wird (vergl. Kap. 2.4.2). Erste Messungen (Standard AUs) zeigen auch hier einen deutlich reduzierten Ruß-Ausstoß.

In Zukunft sollen die LKW-Praxistests ausgedehnt und durch Langzeitversuche in Blockheizkraftwerken ergänzt werden. Zudem sollte die Verbrennung durch eine zielgenaue und wechselseitige Anpassung von Motortechnik und wasserhaltigen Mikroemulsionen aufeinander noch weiter optimierbar sein, so dass weitere Verbesserungen und mittelfristig Anwendungen mit einem noch höheren Potenzial an Einsparungen, Leistungssteigerungen bei gleichzeitiger weiter verbesserter Abgasreduzierung möglich sind. Darüber hinaus ist das Mikroemulsionskonzept auf weitere fossile und biogene Kraftstoffe wie z.B. BioPar (BTL-Kraftstoff) übertragbar. Erste Untersuchung des Phasenverhaltens von H_2O /Ammoniumacetat - BioPar - Lutensol[®]TO5/Ammoniumoleat Systemen bestätigen, dass Bio-Par – Mikroemulsionen formuliert werden können (vergl. Abb. 61). Erste Verbrennungsversuche, die mit der GfA mbH und der GfE mbH in Gütersloh durchgeführt wurden, zeigten, dass Bio-Par-Mikroemulsionen in Abhängigkeit des Wasseranteils dieselben positiven Effekte wie Diesel-Mikroemulsionen hervorriefen. Dabei ist der Ruß-Ausstoß bei der Verbrennung der Bio-Par-Mikroemulsionen sogar geringer als mit den entsprechenden Diesel-Mikroemulsionen (vergl. Abb. 62 und 63). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eröffnen somit einen neuen Weg, im Sinne der Nachhaltigkeit einen Beitrag sowohl zum globalen Klimaschutz als auch zur lokalen Luftreinhaltung zu leisten.

6 ANHANG

6.1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen, deren Aufbau und Struktur beschrieben. Danach werden die Grundlagen der motorischen Verbrennung sowie der Chemie der Verbrennung skizziert.

6.1.1 Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile und makroskopisch isotrope Flüssigkeiten, welche mindestens aus den drei Komponenten Wasser, Öl und Amphiphil bestehen [43]. Das Amphiphil trennt auf mikroskopischer Ebene lokale Öl- und Wasser-Domänen durch ausgedehnte interne Grenzflächen und erniedrigt die Grenzflächenspannung [39,40,93]. Die Grundlage zum Verständnis von Mikroemulsionen ist die Kenntnis des Phasenverhaltens [94,95], das im Folgenden diskutiert wird.

6.1.1.1 Definitionen

Um die Zusammensetzung mehrkomponentiger Mikroemulsionssysteme aus Wasser (A), Öl (B), Tensid (C), Cotensid (D), Elektrolyt (E) und anderen wasserlöslichen Stoffe wie z.B. Ethanol, Glycerin, Zucker und Formamid (F) mit ihren Massen m_i , Volumina V_i und Dichten ρ_i charakterisieren zu können, haben sich die Definitionen folgender Parameter als sinnvoll erwiesen. Wenn nichtionische und ionische Tenside gemeinsam eingesetzt werden, werden das Nichtionische mit (C) und das Ionische mit (D) gekennzeichnet.

Tensidmassenbruch :

$$\gamma = \frac{m_C + m_D}{m_A + m_B + m_C + m_D} \quad (5)$$

Cotensid - Tensid - Mischungsverhältnis :

$$\delta = \frac{m_D}{m_C + m_D} \quad (6)$$

Für ein ternäres System ohne Cotensid ($\delta = 0$) ergibt sich :

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} \quad (7)$$

Für mehrere (Co-)Tenside gilt für jede Einzelkomponente D_i :

Gesamt - Tensidmassenbruch :

$$\gamma = \frac{m_C + \sum_i m_{Di}}{m_A + m_B + m_C + \sum_i m_{Di}} \quad (8)$$

Cotensidmassenbruch :

$$\delta_i = \frac{m_{Di}}{m_C + \sum_i m_{Di}} \quad (9)$$

Öl - Wasser - Massenbruch :

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (10)$$

Öl - Wasser - Volumenbruch :

$$\phi = \frac{m_B / \rho_B}{m_A / \rho_A + m_B / \rho_B} \quad (11)$$

Wasseradditive :

Salzmassenanteil im Wasser :

Ethanolmassenanteil im Wassers :

(auch Glycerin, Zucker, Formamid etc.)

$$\varepsilon = \frac{m_E}{m_A + m_E} \quad (12)$$

$$\psi = \frac{m_Y}{m_A + m_Y} \quad (13)$$

A bezeichnet dabei das Wasser inklusive aller Zusätze : $m_A = m_{\text{Wasser}} + m_E + m_Y$ (14)

Ölmischungen und -additive :

Ölmassenverhältnis der Komponente i : $\beta_i = \frac{m_{Bi}}{m_B}$ (15) mit $m_B = \sum m_{Bi}$ (16)

6.1.1.2 Das Phasenprisma

Um das Phasenverhalten ternärer Systeme aus Wasser, Öl und Tensid als Funktion der Temperatur verstehen zu können, ist es sinnvoll, zunächst das Phasenverhalten der drei binären Randsysteme zu betrachten [43,96-98]. Dieses ist in Abb. 68 in einem aufgeklappten Phasenprisma dargestellt. So ist zu erkennen, dass alle drei binären Systeme eine untere Mischungslücke mit oberem kritischem Punkt aufweisen. Anhand der eingezeichneten Konoden lassen sich mit Hilfe des Hebelgesetzes die Phasenanteile bei gegebenen Mischungsverhältnissen errechnen. Die Zusammensetzung der Phasen wird durch die Endpunkte der Konoden bestimmt. Da Wasser und Öl nur geringfügig mischbar sind, ist die Mischungslücke weit ausgedehnt, und der obere kritische Punkt ist erst oberhalb des Siedepunktes der Mischung zu finden. Mit steigender Temperatur nimmt also die gegenseitige Löslichkeit nur geringfügig zu. Die untere Mischungslücke des Systems Öl - nichtionisches Tensid schließt sich dagegen meistens im Bereich des Schmelzpunktes, wobei die kritische Zusammensetzung auf der öltreichen Seite liegt. Allerdings hängt die genaue Lage der kritischen Entmischungstemperatur T_α von der Hydrophobie des Öles und des Tensids ab. Je hydrophober das Tensid, desto besser ist es mit Öl mischbar, so dass T_α mit zunehmender Hydrophobie des Tensids absinkt [99], während T_α mit zunehmender Hydrophobie des Öles ansteigt. Oberhalb der unteren Mischungslücke sind Öl und Tensid in jedem Verhältnis mischbar. Im System H₂O - nichtionisches Tensid befindet sich die untere Mischungslücke in den meisten Fällen weit unterhalb des Schmelzpunktes auf der wasserreichen Seite. Außerdem tritt auf der wasserreichen Seite eine weitere, geschlossene Mischungslücke mit unterem (cp_β bei T_β) und oberem kritischem Punkt auf, wobei letzterer oberhalb von 100 °C

liegen kann. Die Lage der oberen Mischungslücke hängt von der Hydrophilie des Tensids ab. Sie verschiebt sich mit steigender Hydrophilie zu höheren Temperaturen. Dieses binäre System zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass sich aufgrund der Eigenschaft der Tenside, selbst zu aggregieren, oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) Assoziationskolloide ausbilden. Dabei schließen sich ungefähr 100 Tensidmoleküle zu thermodynamisch stabilen Micellen zusammen. Mit steigender Tensidkonzentration γ treten sogar lyotrope Mesophasen auf [94]. Neben der lamellaren Phase L_α können auch kubische I ($\gamma \approx 0.4$), und hexagonale Phasen H ($\gamma \approx 0.5$) auftreten (siehe auch Abb. 72).

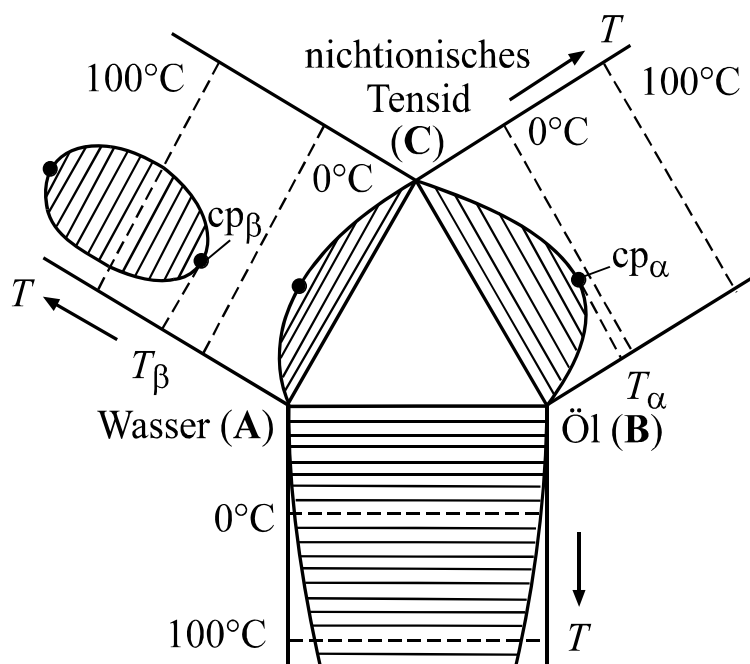


Abb. 68: Mit dem aufgeklappten Phasenprisma wird der Zusammenhang zwischen dem Phasenverhalten des ternären Systems und dem der drei binären Randsystemen dargestellt [43].

Das temperaturabhängige Phasenverhalten eines ternären Systems wird üblicherweise in Form eines Phasenprismas dargestellt [43]. Es entsteht durch die Auftragung von H_2O (A), Öl (B) und Tensid (C) in einem Gibbs'schen Phasendreieck und der Temperatur auf einer senkrechten Ordinate, wobei der Druck konstant gehalten wird. Wie in Abb. 69 angedeutet ist, befindet sich in der Mitte des Prismas ein Dreiphasenkörper. Um die Phasenanteile bei gegebener Zusammensetzung und Temperatur im Dreiphasengebiet zu ermitteln, muss das Hebelgesetz in der dreieckigen Konodenfläche zweimal angewendet werden. Zur experimentellen Untersuchung des Phasenverhaltens hat es sich als zweckmäßig erwiesen, senkrechte Schnitte durch das Phasenprisma mit konstantem Massenverhältnis α bzw. Volumenverhältnis ϕ von Öl zu Wasser plus Öl durchzuführen. Dadurch erhält man als Funktion der Temperatur T und des Tensidmassenbruchs γ einen sogenannten T - γ -Schnitt, welcher auch Fisch-Schnitt genannt wird [53]. Zur Charakterisierung des Systems ist es dabei sinnvoll, gleiche Volumina Wasser und Öl einzusetzen, d.h. die Schnitte bei einem konstanten

$\phi = 0.500$ durchzuführen. Alternative Schnitte werden beispielsweise bei konstantem Wasser zu Tensid Massenverhältnis γ durchgeführt, welche wegen ihrer Form Trichter-Schnitte [100] genannt werden.

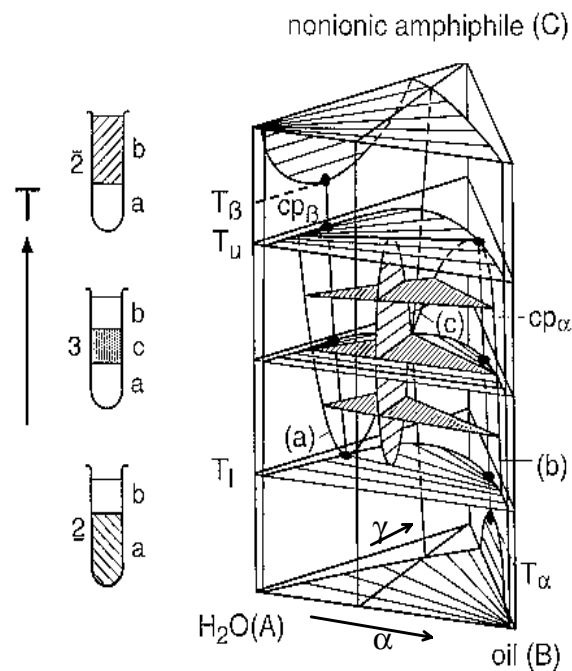


Abb. 69: In dem Phasenprisma werden H_2O (A), Öl (B) und nichtionisches Tensid (C) in einem Gibbs'schen Phasendreieck und die Temperatur auf der Ordinate aufgetragen. Auf der linken Seite veranschaulichen Reagenzgläser das Phasenverhalten bildlich [43].

6.1.1.3 Das Fischdiagramm

Der Begriff Fischdiagramm ergibt sich aus der Form der Phasengrenzen in einem T - γ -Diagramm [43,100]. Diese ergeben bei konstantem Öl zu Wasser Verhältnis einen Fisch. Abb. 70 zeigt den Schnitt durch das Phasenprisma des Systems H_2O - n-Okтан - C_7E_4 bei $\phi = 0.500$. Wird Öl und Wasser zunächst ohne Tensid miteinander gemischt, so trennen sich beide Komponenten in zwei Phasen auf. Wird nun etwas Tensid hinzu gegeben, löst sich dieses zunächst ohne Mikrostrukturierung der Phasen bis zur Sättigung monomer im Öl und Wasser. Dabei ist die monomere Löslichkeit des Tensids im Öl meistens größer [101]. Die Probe bleibt, wie in der Abbildung durch schematische Reagenzgläser dargestellt, zweiphasig. Bei der Tensidkonzentration, bei der analog zum binären Wasser-Tensid-System die kritische Micellbildungskonzentration (cmc) überschritten wird, bildet sich in einem Temperaturbereich zwischen T_l (lower) und T_u (upper) eine dritte Phase, die Mikroemulsionsphase, aus. Die obere Phase ist eine Ölexzess- und die untere eine Wasserexzessphase. In der mittleren Mikroemulsionsphase befindet sich das Tensid in einer internen Grenzfläche, welche Öl und Wasser auf mikroskopischer Ebene voneinander trennt [47,102]. Da sich in diesem Temperaturbereich die Komponenten in jeweils kontinuierlichen Domänen befinden, wird dieses netzwerk- bzw. schwammartige Gebilde als bikontinuierliche Struktur [48] bezeichnet. Zur Veranschaulichung ist diese Struktur in Abb. 72 schematisch und in Abb. 71 durch eine Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie-Aufnahme abgebildet. Dabei

stellen die glatten Flächen die gebrochenen Oberflächen der kontinuierlichen Wasserdomäne und die Orangenhaut ähnlich strukturierten Flächen die ihrerseits kontinuierliche Öldomäne dar.

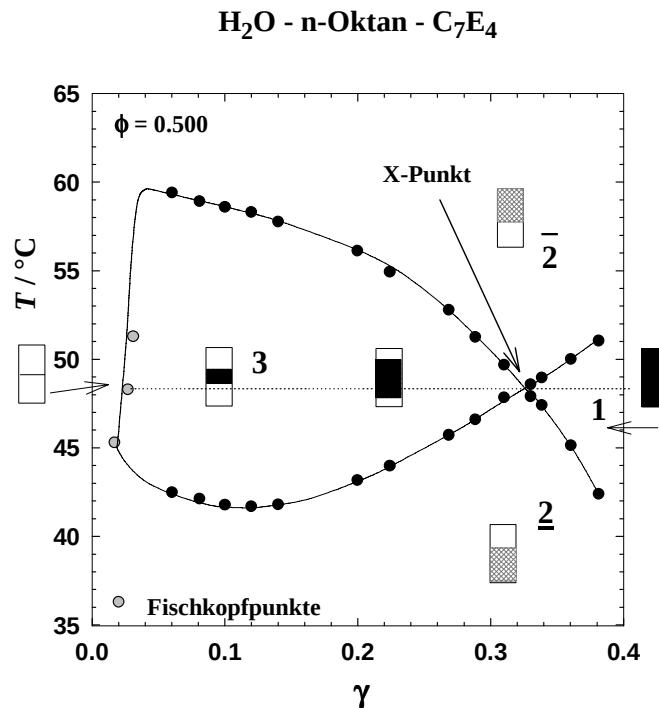


Abb. 70: Mit der Auftragung der temperaturabhängigen Phasengrenzen gegen den Tensidmassenbruch γ bei konstantem ϕ erhält man ein Fischdiagramm. Die entsprechenden Phasenvolumina sind durch die schematischen Reagenzgläser dargestellt. X-Punkt des Beispielsystems H₂O - n-Oktan - C₇E₄ mit $\phi = 0.500$ liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.3259$ und $\tilde{T} = 48.36$ °C [59].

Im Phasendiagramm (Abb. 70) wird das Dreiphasengebiet mit **3** gekennzeichnet. Durch weitere Zugabe von Tensid schwillt die Mittelphase auf Kosten der Exzessphasen an. Dabei wird Öl und Wasser zu gleichen Anteilen durch das Tensid solubilisiert, bis die Probe am X-Punkt einphasig wird. An diesem liegt die minimale Menge Tensid vor, um Wasser und Öl vollständig ineinander zu solubilisieren. Das Einphasengebiet wird im Diagramm mit **1** gekennzeichnet und aufgrund der Form der Phasengrenzen $\underline{2} \rightarrow 1$ sowie $1 \rightarrow \bar{2}$ auch als Fischschwanz bezeichnet. Bei noch größeren Tensidkonzentrationen treten meistens bei Mikroemulsionen mit langkettigen Tensiden lamellare Phasen (**L_α**) und andere flüssigkristalline Strukturen auf.

Unterhalb des Drei- bzw. des Einphasengebietes liegt bei tieferen Temperaturen das Zweiphasengebiet $\underline{2}$, wobei der Strich unter der Zahl andeutet, dass sich das Tensid überwiegend in der unteren Phase befindet, und sich eine wässrige Mikroemulsion aus mit Öl geschwollenen Micellen (o/w : Öl-in-Wasser-Micellen) ausbildet. Dabei sind die hydrophilen Köpfe des Amphiphils zum kontinuierlichen Wasser und die hydrophoben Schwänze in das Innere der Micelle orientiert. Da die Micellen nur einen gewissen Anteil an Öl aufnehmen

können, scheidet sich eine obere Ölexzessphase aus. Oberhalb des Drei- bzw. des Einphasengebietes bei höheren Temperaturen befindet sich das Zweiphasengebiet $\bar{2}$, in welchem eine unteren Wasserexzessphase mit einer ölkontinuierlichen Mikroemulsionsphase in Koexistenz steht. In der letzteren liegen Wasser-in-Öl-Micellen (w/o) vor, wobei die Tensidköpfe nach innen und die Schwänze nach außen orientiert sind. Diese Aggregate werden deshalb auch als inverse Micellen bezeichnet, welche in ihrem Inneren Wasser aufnehmen können.

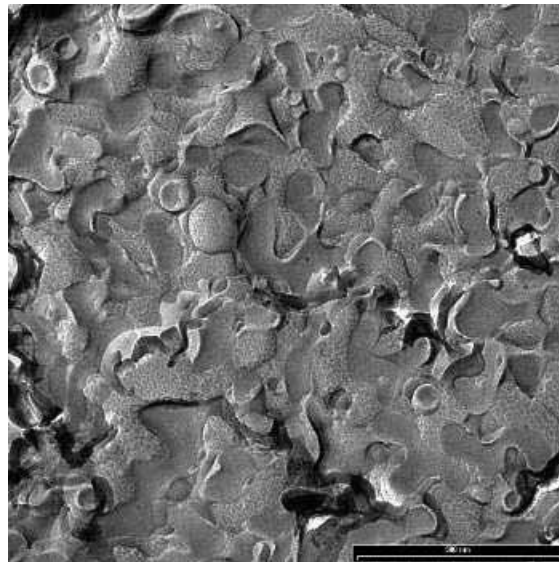


Abb. 71: In der Freeze Fracture Aufnahme einer bikontinuierlichen Mikroemulsionsphase (H_2O - Öl - Tensid) stellen die glatten Flächen die kontinuierliche Wasserdomäne und die orangenhautartigen die kontinuierliche Öldomäne dar [103].

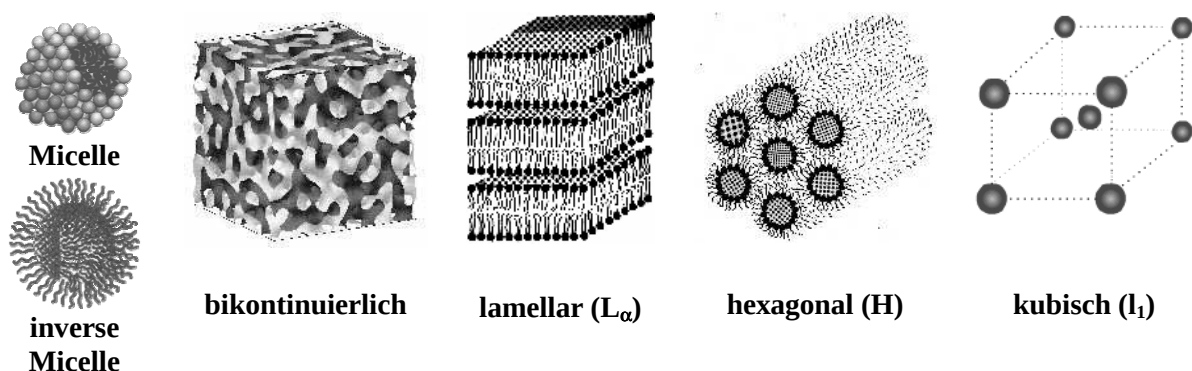


Abb. 72: Strukturvvielfalt in Mikroemulsionen [104,105].

Durch Temperaturerhöhung lassen sich somit Micellen in inverse Micellen überführen. Diese Inversion findet bei der Temperatur des X-Punktes über die bikontinuierliche Struktur statt, weshalb diese Temperatur auch als Phaseninversionstemperatur (PIT) bezeichnet wird [64,106-108]. Neben der PIT gibt der X-Punkt auch die minimale Tensidkonzentration des Systems an, die benötigt wird, um Wasser und Öl vollständig ineinander zu solubilisieren und ist somit ein Maß für die Effizienz des verwendeten Tensids. Je mehr Wasser und Öl durch die gleiche Menge an Tensid solubilisiert werden, desto kleiner ist die Tensidkonzentration

am X-Punkt. Somit charakterisiert der X-Punkt wesentliche Systemeigenschaften und ist deshalb von besonderem Interesse. Der Tensidmassenbruch an diesem Punkt wird dabei mit $\tilde{\gamma}$ und die Temperatur mit $\tilde{T}$ bezeichnet. Die Werte für das Beispielsystem in Abb. 70 liegen bei $\tilde{\gamma} = 0.3259$ und $\tilde{T} = 48.36^\circ\text{C}$, d.h. bei dem C_7E_4 handelt es sich um ein ineffizientes Tensid. Wie in der Abbildung zu sehen ist, verläuft die vordere Begrenzung des Dreiphasengebietes, der sogenannte Fischkopf, sehr steil, weshalb diese Phasengrenze nicht direkt optisch bestimmt wird. Man erhält diese Phasengrenze, indem man für die jeweilige Temperatur das Verhältnis des Mittelphasen- zum Gesamtvolumen als Funktion von γ aufträgt und auf null extrapoliert. Wird bei der PIT auf eins extrapoliert, erhält man eine alternative Methode zur Bestimmung von $\tilde{\gamma}$, die allerdings die Kenntnis von $\tilde{T}$ bzw. von der PIT voraussetzt.

Durch Betrachtung der Strukturgrößen in den Mikroemulsionen wird gefunden, dass im Fischschwanz mit abnehmendem γ in der internen Grenzfläche immer weniger Tensid zur Verfügung steht, so dass die Strukturen dementsprechend größer werden und am X-Punkt ein Maximum erreichen, welches sie in der Mittelphase des Dreiphasengebietes beibehalten. Der mittlere Abstand der Domänen, die sogenannte Strukturgröße ξ ist deshalb am X-Punkt eine charakteristische Systemgröße und steht mit dem Volumenbruch des Tensids in der internen Grenzfläche $\phi_{c,i}$ in einem antiproportionalen Verhältnis $\xi \propto 1/\phi_{c,i}$ [60,109]. Durch theoretische Überlegungen von Volmer [110,111] und Rehbinder [112] wird ξ mit der niedrigen Grenzflächenspannung σ_{ab} zwischen Öl und Wasser korreliert, indem sich eine stabile Mikroemulsion genau dann ausbildet, wenn die Grenzflächenenergie der Mikrostruktur der thermischen Energie entspricht, so dass

$$\sigma_{ab} \cdot \xi^2 \cong k \cdot T \quad \text{mit } k: \text{ Boltzmann-Konstante} \quad (17)$$

gilt. Hieraus wird ersichtlich, dass mit steigender Effizienz der Systeme, also mit kleineren $\tilde{\gamma}$ -Werten, abzüglich der monomeren Löslichkeit, größere Strukturen ausgebildet werden, so dass bei gleicher Temperatur die Grenzflächenspannung abnehmen muss. Des Weiteren durchläuft die temperaturabhängige Grenzflächenspannung bei der PIT, bei der die Strukturgröße ein Maximum aufweist, ein extremes Minimum.

6.1.1.4 Effizienz nichtionischer Tenside und der Einfluss verschiedener Öle

In Abb. 73 (links) sind die X-Punkte der Systeme H_2O - n-Oktan - C_iE_j bei $\phi = 0.500$ aufgetragen, wodurch folgende Tendenzen bei der Variation verschiedener nichtionischer Tenside zu erkennen sind [63]. Mit Anstieg der Kettenlänge des hydrophoben Alkanrestes i nimmt die Effizienz der Systeme stark zu und das Phasenverhalten verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Entgegengesetzt wird das Phasenverhalten durch die Vergrößerung

des Oxiethylenanteils j (EO) deutlich zu höheren Temperaturen verschoben, wobei die Effizienz etwas schlechter wird [45]. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der oberen Mischungslücke des binären H_2O -Tensid-Systems, welche mit steigendem i größer und mit zunehmendem j kleiner wird. Vereinfachend kann die Aussage getroffen werden, dass die Temperaturlage der Systeme durch den Tensidkopf und die Effizienz durch den Tensidschwanz bestimmt werden. Mit steigender Effizienz der Tenside dehnt sich auch die lamellare Phase aus, bis sie letztlich an den X-Punkt anstößt [48,113]. Aus diesem Grund lassen sich die X-Punkte von Systemen mit Tensiden mit $i \geq 16$ nicht mehr ermitteln.

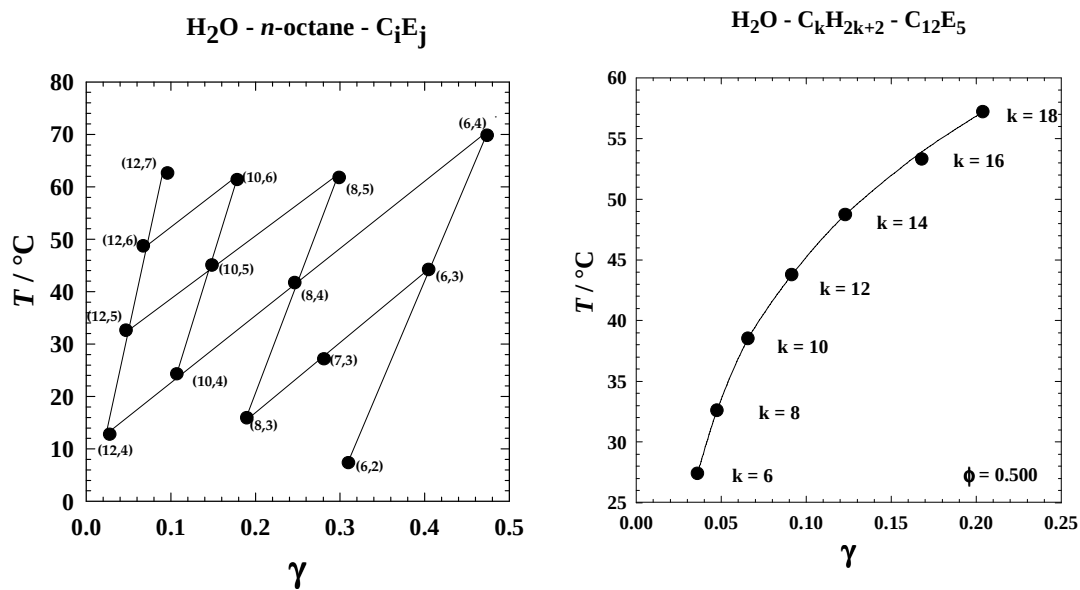


Abb. 73 links : X-Punkte des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_i\text{E}_j$ in Abhängigkeit von $\tilde{T}$ und $\tilde{\gamma}$. Die Effizienz der Tenside erhöht sich mit zunehmender Alkankettenlänge i , während mit längeren Ethylenoxiddketten j die PIT ansteigt [63]. **rechts :** X-Punkte des Systems $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_k\text{H}_{2k+2} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ in Abhängigkeit von $\tilde{T}$ und $\tilde{\gamma}$. Die X-Punkte verschieben sich mit zunehmender Alkankettenlänge k bzw. Hydrophobie der Öle zu höheren Temperaturen und γ -Werten [60].

Mit steigender Ölkettenlänge k , also durch Zunahme der Hydrophobie der Öle, nimmt die Löslichkeit des Tensids im Öl ab, so dass sich die Mischungslücke des binären Öl-Tensid-Systems ausdehnt. Dadurch verschiebt sich das Phasenverhalten mit steigendem k bei gleichzeitiger Abnahme der Effizienz der Systeme zu höheren Temperaturen [45]. Dieses Verhalten wird in Abb. 73 (rechts) anhand des Systems $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_k\text{H}_{2k+2} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\phi = 0.500$ verdeutlicht [60].

6.1.1.5 Quaternäre und Multikomponentensysteme

Wird zu den drei Komponenten Wasser, Öl und Tensid eine vierte wie z.B. ein Cotensid hinzu gefügt, werden quaternäre Systeme [99,114], sofern die vierte Komponente keine Pseudokomponente ist, durch Phasentetraeder [71,115,116] bei konstanten Temperaturen und Drücken beschrieben. Das Phasenverhalten lässt sich dann durch senkrechte Schnitte wie

beim Phasenprisma untersuchen, wobei anstatt der Temperatur der Anteil der vierten Komponente wie z.B. der Cotensidanteil durch Titration geändert wird. Soll die Temperatur variiert werden, muss zur graphischen Darstellung das quaternäre System auf ein pseudoternäres reduziert werden, indem z.B. das Cotensid zu Gesamttensid Verhältnis δ konstant gehalten wird. Somit werden die Tenside vereinfachend als eine Komponente angesehen, so dass die Untersuchungen anhand des Phasenprismas durchgeführt werden können. Im Allgemeinen werden also Mehrkomponentensysteme auf pseudoternäre Systeme reduziert, um das Phasenverhalten dieser komplexen Systeme darstellen zu können. Dabei werden die wässrigen Komponenten mit allen Additiven wie z.B. Salz, Ethanol und Glycerin zu einer Pseudo-Wasser-Komponente (A) gezählt. Bei Einsatz zweier oder mehrerer Öle werden auch diese mit konstantem Öl-Öl Verhältnis β wie eine Ölkomponente (B) betrachtet. Tenside, Cotenside, mittel- und längerkettige Alkohole sowie Block-Copolymere werden nach dem gleichen Prinzip auf eine dritte, die Tensidkomponente (C) reduziert.

6.1.1.6 Technische Tenside

Technische Tenside bestehen aus einer Mischung von Tensiden, die sich durch eine enge Verteilung in der hydrophoben C-Kettenlänge und durch eine breite Verteilung in der hydrophilen Kopfgruppelänge auszeichnet.

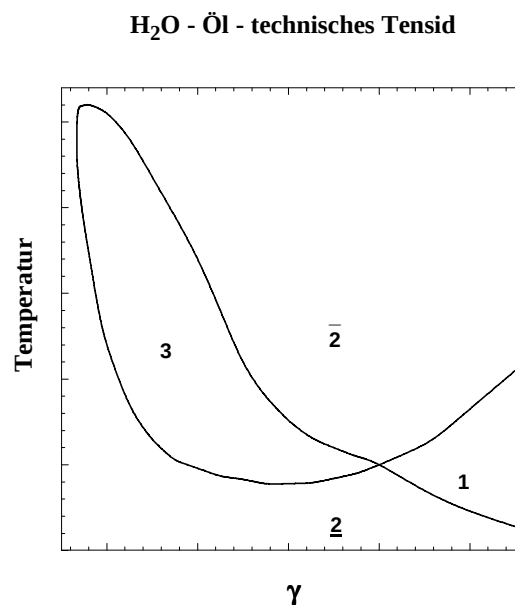


Abb. 74: Der schematische Fisch von Mikroemulsionen mit Tensidmischungen (technische Tenside) weist eine typische Verzerrung zu höheren Temperaturen auf, da die hydrophoberen Tenside bevorzugt aus der Grenzfläche extrahiert werden.

Abb. 74 zeigt schematisch das typische Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Tensidmischungen. Wie in der Abbildung zu sehen ist, verzerrt sich der Fisch mit abnehmendem γ zu höheren Temperaturen. Die Ursache [96] dafür liegt in den

unterschiedlichen monomeren Löslichkeiten verschiedener Tenside im Öl $\gamma_{c,mon(B)}$, welche wesentlich größer als die in Wasser $\gamma_{c,mon(A)}$ sind ($\gamma_{c,mon(B)} \gg \gamma_{c,mon(A)}$). Daraus folgt, dass die hydrophoberen Tenside bevorzugt aus der Grenzfläche in das Öl extrahiert werden, wodurch die in dem Film verbleibende Tensidmischung hydrophiler wird, so dass die PIT ansteigt [117]. Dieser Effekt wird durch die bei höheren Temperaturen zunehmende $\gamma_{c,mon(B)}$ zusätzlich verstärkt.

6.1.1.7 Einfluss von Additiven

Insbesondere in der technischen Anwendung wird das Phasenverhalten durch Additive auf die gewünschte Art und Weise getrimmt [43,96]. So führt der Einsatz von lyotropen Salzen [99,118-120], wie z. B. NaCl, zu einer Absenkung der PIT und Verbesserung der Effizienz, da aufgrund der Konkurrenz des Salzes mit dem Tensidkopf um das Hydratwasser die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Tensid reduziert wird [121], wodurch die obere Mischungslücke des binären Systems größer wird. Das Tensid wird in ternären Systemen also eine ölkontinuierliche Phase bevorzugen, was auch als Aussalzen bekannt ist. Durch hydrotrope Salze aus anorganischen und organischen Ionen wird die PIT erhöht und das System ineffizienter. Da Glycerin [96,122] und Zucker genau wie NaCl mit dem Tensid um das Hydratwasser konkurrieren, verschieben auch diese Substanzen das Phasenverhalten bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung des Systems zu tieferen Temperaturen.

Alkohole C_iE_0 wirken zum einen als Cosolvent und erhöhen mit $i < 3$ die Löslichkeit der Tenside im Wasser und verkleinern somit die obere Mischungslücke des H_2O -Tensid-Systems [123]. Dadurch wird die PIT zu höheren Temperaturen verschoben und die Effizienz der Systeme verschlechtert. Zudem wird durch einen sukzessiven Austausch von Ethanol gegen Wasser das Dreiphasengebiet verkleinert, bis dieses an einem trikritischen Punkt vollständig verschwindet. Bei höheren Ethanolkonzentrationen liegt keine bikontinuierliche Mikroemulsion mehr vor. Durch eine Ethanolbeimischung wird auch die Ausbildung von anderen Strukturen und Mesophasen behindert und die Viskosität erniedrigt. Alkohole mit $i \geq 3$ [114,123,124] wirken sowohl als Cotensid, da sie sich in der Grenzfläche lösen, wodurch die Effizienz zunimmt, als auch als Cosolvent im Öl, wodurch dieses "hydrophiler" und die Öl-Tensid Mischungslücke und damit die PIT abgesenkt wird. Eine weitere Klasse von Additiven stellen Polymere dar. Dabei wurde gezeigt, dass amphiphile Block-Copolymere die Effizienz von Mikroemulsionen enorm steigern können [57,58].

6.1.1.8 Ionische Tenside

In Abb. 75 wird anhand einer $H_2O/NaCl$ - n-Alkan - AOT - Mikroemulsion schematisch das Phasenverhalten ionischer Tenside in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Salzgehalt dargestellt [125]. Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden weisen ein analoges Phasenverhalten zu denen mit nichtionischen auf [41,64,99,126-128], wobei die

Phasenabfolge in Abhängigkeit von der Temperatur umgekehrt verläuft. So liegen die Zustände $\bar{2}$ unterhalb und $\underline{2}$ oberhalb des Dreiphasengebietes. Dieses ist damit zu begründen, dass die Dissoziation der ionischen Tenside mit steigender Temperatur zunimmt, so dass die Krümmung des amphiphilen Films um das Öl erhöht wird. Öle mit steigender Kettenlänge k , bzw. mit zunehmender Hydrophobie sowie hydrophilere ionische Tenside verschieben das Phasenverhalten zu tieferen und hydrophobere zu höheren Temperaturen [54]. Ionische Systeme lassen sich weiterhin sehr stark durch den Salzgehalt ε tunen, da Salze die Dissoziation verringern bzw. zu einer Gegenionenkondensation führen und sich in der Nähe der Tensidköpfe befinden. Somit lassen Salze den amphiphilen Film aufgrund der geringeren Abstoßung der Ladungen um das Wasser krümmen. Damit erhält man als Funktion des Salzgehaltes in ionischen Mikroemulsionssystemen die gleiche Phasenabfolge wie in nichtionischen als Funktion der Temperatur. Eine weitere Eigenschaft ionischer Tenside ist ihre im Vergleich zu nichtionischen Tensiden geringe monomere Löslichkeit im Öl, die aufgrund der Ladung der Tenside zustande kommt.

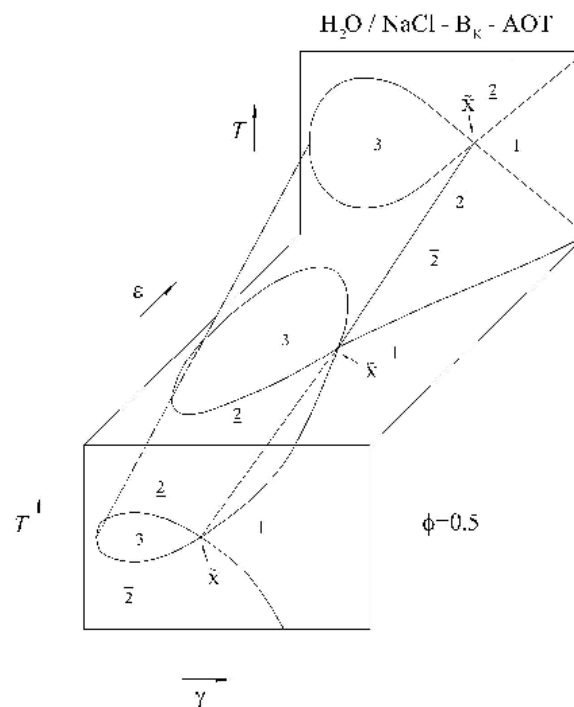


Abb. 75 : Schematische Darstellung des Einflusses von Temperatur und Salzgehalt ε auf das Phasenverhalten von AOT-Mikroemulsionen (entnommen aus [125])

6.1.1.9 Mischungen aus nichtionischen und ionischen Tensiden

Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen aus H_2O /Salz - Öl - nichtionisches Tensid - ionisches Tensid wurde von M. Kahlweit und R. Strey in Abhängigkeit des Tensidmischungsverhältnisses und des Salzgehaltes untersucht [54-56]. Da ionische Tenside das umgekehrte Temperaturverhalten wie nichtionische aufweisen, ist die Abhängigkeit der PIT als Funktion des ionischen Tensidanteils δ von großem Interesse. Abb. 76 zeigt diese

Variation anhand des Beispiels $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - n-Dekan - C_4E_1 - AOT bei konstantem $\phi = 0.500$ und $\varepsilon = 0.01$ [56]. Ausgehend von dem reinen nichtionischen Tensidsystem steigt $\tilde{T}$ durch sukzessives Ersetzen des nichtionischen Tensids durch das Ionische an, da der Tensidfilm hydrophiler wird, während $\tilde{T}$, von dem ionischen System ausgehend, durch Zugabe von nichtionischem Tensid abfällt, da der Film hydrophober wird. Dort, wo die beiden Zweige wie in dem Beispiel bei $\delta \approx 0.6$ aufeinander treffen, nimmt $\tilde{T}$ des nichtionischen Zweigs sprunghaft zu und $\tilde{T}$ des Ionischen sprunghaft ab. Das Einphasengebiet des entsprechenden Systems weitet sich in diesem δ -Bereich stark auf, so dass das Phasenverhalten der Mikroemulsion nahezu temperaturinvariant wird.

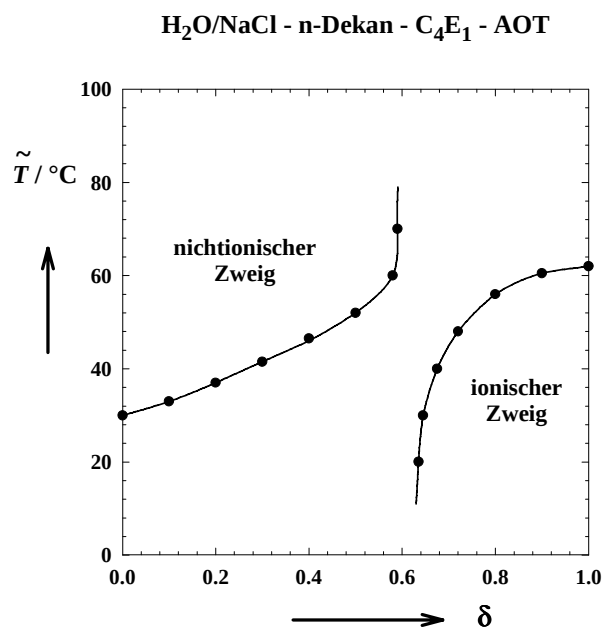


Abb. 76: Darstellung der Abhängigkeit von $\tilde{T}$ als Funktion des ionischen Tensidanteils δ bei Mikroemulsionen mit Mischungen aus nichtionischen und ionischen Tensiden anhand des Beispiels $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - n-Dekan - C_4E_1 - AOT bei $\phi = 0.500$ und $\varepsilon = 0.01$ [56].

Dieses wird durch die Betrachtung des T - γ - δ -Raumes verdeutlicht. Bei $\delta = 0$ verläuft die Phasenabfolge des nichtionischen Systems mit steigender Temperatur von $\underline{2}$ über 3 nach $\bar{2}$. Wird nun die Temperatur bei $\bar{2}$ konstant gehalten und δ erhöht, so ändern sich die Phasen mit der Abfolge $\bar{2}$, 3, $\underline{2}$, 3, $\bar{2}$. Durch weitere Temperaturerhöhung bei konstantem $\delta = 1$ wird die Phasenabfolge des ionischen Systems von $\bar{2}$ über 3 nach $\underline{2}$ gefunden. Es treten also bei konstanter Temperatur durch Erhöhung von δ zwei übereinander liegende Dreiphasengebiete mit zwei X-Punkten (einer je Zweig) auf, welche im dreidimensionalen Raum aneinander vorbei wandern. Dabei wird der Dreiphasenkörper des nichtionischen Zweiges mit zunehmendem δ zu höheren Temperaturen verschoben, während das des ionischen Zweiges

von tiefen Temperaturen kommend, ebenfalls mit δ ansteigt. Bei dem δ , bei dem sich die beiden Dreiphasengebiete besonders nahe kommen oder gemeinsam auftreten, weitet sich das Einphasengebiet besonders stark auf. Da die PIT nichtionischer Systeme durch Erhöhung des Salzanteils ϵ sinkt, während die von ionischen Systemen steigt, ist eine Aufweitung des Einphasengebietes auch durch Salzzugabe [54] bei konstantem δ möglich, da sich dadurch die Dreiphasengebiete annähern. Dabei hängt das gesamte Phasenverhalten und damit insbesondere die Aufweitung des Einphasengebietes des quintären Systems aus Wasser, Öl, nichtionisches Tensid, ionisches Tensid und Elektrolyt besonders empfindlich von der Salzkonzentration ab.

6.1.2 Chemie der motorischen Verbrennung

Zum Verständnis der chemischen Abläufe während der Verbrennung in einem Motor werden zunächst die Funktionsweisen von Motoren dargestellt, deren thermodynamischen Grundlagen erläutert und die Zusammensetzung von Diesel-Kraftstoffen beschrieben. Anschließend werden die Mechanismen der Verbrennung und Schadstoffbildung erläutert. Zudem wird ein umfangreicher Überblick über die Grundlagen von Verbrennungsmotoren und über die chemischen Mechanismen der motorischen Verbrennung von *van Basshyusen*, *Merker* und *Warnatz* in [87,92,129] gegeben.

6.1.2.1 Verbrennungsmotoren

Jede Art von Maschinen, die aus der chemischen Energie eines Brennstoffes durch Verbrennung mit Luft in einer Verbrennungskammer mechanische Energie gewinnt, wird als Verbrennungskraftmaschine bezeichnet. Diese werden in die vier Haupttypen Ottomotor, Dieselmotor, Wankelmotor und Gasturbine unterteilt. Für diese Arbeit sind die nach ihren Erfindern benannten Motoren von Nikolaus Otto und insbesondere von Rudolf Diesel von Interesse. Beide Hubkolbenmotoren gibt es als Zwei- und als Viertaktmotoren, wobei die Viertaktvarianten die weitaus wichtigeren sind. Sowohl bei Otto- als auch bei Dieselmotoren besteht der Brennraum aus einem einseitig geschlossenen Zylinder, in dem ein eng sitzender Hubkolben bewegt wird. Die Verbrennungsenergie wird über den Gasdruck auf den Kolben übertragen, der am Ende über einer Pleuelstange mit einer Kurbelwelle verbunden ist. Die Kurbelwelle wandelt die Hin- und Herbewegung des Kolbens zwischen dem oberen und unteren Totpunkt in eine Drehbewegung um, welche entweder zur Stromgewinnung oder zur Fortbewegung genutzt werden kann. Das Volumen, das von dem Kolben während dieser Bewegung verdrängt wird nennt sich Hubraum und wird in cm^3 angegeben. Haben die Kraftmaschinen mehrere Zylinder, so befinden sich auf der Kurbelwelle für jeden Zylinder Kurbelzapfen, damit jeder Kolben im Richtigen Moment die Kraft auf die Kurbelwelle überträgt. Ein Schwungrad mit Gegengewichten soll Unregelmäßigkeiten der Bewegung der Welle möglichst gering halten. Der Kraftstoff wird über eine Kraftstoffpumpe aus dem Tank zur Verbrennungskammer geführt. Dabei wird dieser durch einen Kraftstofffilter geleitet. In

Ottomotoren wird Benzin zunächst in einem Vergaser mit Luft homogen vorgemischt und anschließend in der Verbrennungskammer komprimiert und mit einer Zündkerze elektrisch gezündet. Diesel entzündet sich dagegen bei der Einspritzung in komprimierte Luft von selbst. Dazu stehen das Pumpe-Düse-Direkteinspritzsystem und das Common-Rail-Speichereinspritzsystem zur Verfügung. Die Zufuhr der frischen Luft bzw. des Luft-Kraftstoffgemisch in den Zylinder sowie die Abfuhr des Abgases erfolgt durch mechanische Tellerventile. Diese werden durch Druckfedern geschlossen gehalten und zum richtigen Zeitpunkt des Arbeitszyklusses über Nocken auf der sich drehenden Nockenwelle geöffnet, welche über Zahnräder mit der Kurbelwelle verbunden ist. Die bei der Verbrennung entstandene überschüssige Wärme wird über Kühlsysteme meistens mit Wasser, aber in einigen Motoren auch mit Luft abgeführt.

Drehzahl, Last und Leistung

Die tatsächlich abgegebene Leistung eines Motors hängt von verschiedenen Faktoren ab und kann durch mehreren Variablen gesteuert werden. So ist die Drehzahl n durch die Anzahl der Umdrehungen der Kurbelwelle pro Zeit definiert. Die maximalen Drehzahlen unterscheiden sich zwischen verschiedenen Motorentypen sehr stark und werden durch die maximalen zulässigen Massenkräfte bestimmt. Während mit PKW-Ottomotoren Höchstdrehzahlen von ungefähr 7500 min^{-1} erreicht werden, sind diese bei PKW-Dieselmotoren aufgrund der zur inneren Gemischbildung erforderlichen Zeit auf ca. 5000 min^{-1} begrenzt. LKW-Dieselmotoren werden mit maximal 4200 min^{-1} , größere Dieselschnellläufer mit 2200 min^{-1} und Mittelschnellläufer mit 1200 min^{-1} betrieben. Zweitakt-Dieselschneckenkopfmotoren schaffen lediglich 200 min^{-1} . Höhere Drehzahlen werden z.B. bei Motorradmotoren mit bis zu 13.500 min^{-1} realisiert. Formel-1-Rennmotoren erreichen sogar 18.000 min^{-1} .

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n \quad (\text{Gl. 18})$$

Die Winkelgeschwindigkeit ω hängt von der Drehzahl ab und ist durch Gleichung Gl. 18 gegeben. Die Leistung P an einem Betriebspunkt des Motors errechnet sich aus der Winkelgeschwindigkeit und dem Drehmoment M (Gl. 19 und 20).

$$P = \omega \cdot M \quad (\text{Gl. 19})$$

$$P = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M \quad (\text{Gl. 20})$$

Somit kann die Leistung des Motors sowohl über die Drehzahl als auch über das Drehmoment geregelt werden. Das Drehmoment wird auch als Last bezeichnet. Die maximale einstellbare Last hängt von der gewählten Drehzahl ab [130]. Die maximale Motor-Leistung wird demnach nicht bei der höchst möglichen Drehzahl gefunden. Die maximale Leistung bei einer konstanten Drehzahl wird durch die höchste erreichbare Last, der Vollast bestimmt. Je nach

Motorentyp reicht der maximale Leistungsbereich von 0.1 kW bei Modellmotoren bis zu 50.000 kW in Großanlagen.

Kennlinien und Kennfelder

Alle Verbrennungseigenschaften wie z.B. der Kraftstoffverbrauch und die Schadstoff-Emissionen sind von der Drehzahl, von der Last und somit von der Leistung abhängig. Zur Untersuchung der Verbrennungseigenschaften werden diese bei stationären Betriebspunkten gemessen. Werden die Messwerte bei konstanten Drehzahlen in Abhängigkeit von der Last oder bei konstanter Last gegen die Drehzahlen aufgetragen, erhält man für den verwendeten Motor, bzw. Kraftstoff spezifische Kennlinien. Diese erlauben einen relativen Vergleich der Verbrennungsparameter z.B. von verschiedenen Kraftstoffen bei jeweils konstanten Motoreinstellungen und gleichen Leistungen. Werden die Parameter sowohl gegen die Last als auch gegen die Drehzahl aufgetragen, entstehen Kennfelder. Die Größen der dargestellten Parameter werden durch Isolinien gekennzeichnet, die mit Höhenlinien auf einer Landkarte vergleichbar sind. Um die Veränderung einzelner Größen wie z.B. die Verbrennungstemperaturen während des Verbrennungsablaufes darzustellen, werden diese gegen den Kurbelwinkel als Zeitmaß aufgetragen.

Die Arbeitstakte eines Viertaktmotors

Der periodische Arbeitszyklus der meisten Diesel- und Ottomotoren lässt sich in vier Arbeitstakte einteilen. Im ersten Takt bewegt sich der Kolben von dem Zylinderkopf, dem oberen Totpunkt weg zum unteren, so dass im Dieselmotor Luft und im Ottomotor das Luft-Benzin-Gemisch über das Einlassventil einströmt. Deshalb wird dieser Arbeitstakt auch als Ansaugtakt bezeichnet. Im zweiten Takt bewegt sich der Kolben in die andere Richtung, so dass die Luft bzw. das Luft-Kraftstoff-Gemisch verdichtet wird. Dabei sind in Ottomotoren Verdichtungen von 8 – 10 : 1 und mit klopfesten Kraftstoffen mit hoher Oktanzahl bis 12 : 1 möglich. Im Dieselmotor beträgt das Verdichtungsverhältnis 14 : 1 und höher. Durch diese Kompression erhitzt sich die Luft im Dieselmotor auf ca. 440 °C. Am Ende dieses Verdichtungstaktes wird Dieselmotorkraftstoff in den Brennraum eingespritzt, der sich unter diesen Bedingungen sofort entzündet. Im Ottomotor wird das komprimierte Gasgemisch elektrisch mit Hilfe einer Zündkerze entzündet. So treibt im dritten Takt, dem Arbeitstakt, das sich ausdehnende Brenngas den Kolben wieder von dem Zylinderkopf weg. Im vierten und letzten Takt bewegt sich der Kolben wieder zurück und drückt das Abgas durch das geöffnete Auslassventil, so dass der nächste Arbeitszyklus beginnen kann.

6.1.2.2 Thermodynamik von Kreisprozessen

Kreisprozesse sind aufeinander abfolgende Zustandsänderungen eines Arbeitsmittels in einem geschlossenen Kreis. Der Endzustand entspricht dem Ausgangszustand. Die vier Takte eines Verbrennungsmotors spiegeln sich dabei in den Arbeitsschritten Verdichtung, Wärmezufuhr

(Verbrennung), Expansion und Wärmeabfuhr (Ladungswechsel) wieder. Der optimale Kreisprozess einer Wärme-Kraftmaschine wurde von Sadi Carnot beschrieben.

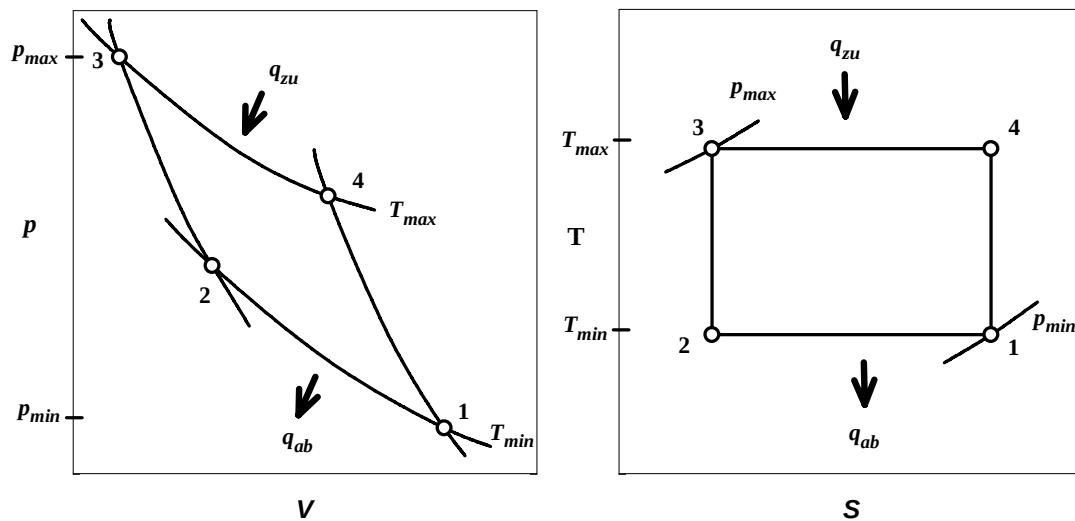


Abb. 77: Die Zustandsänderungen während eines Carnot-Prozesses werden in Zustandsdiagrammen gezeigt. Die durch den Kreisprozess eingeschlossene Fläche in dem p - V -Diagramm (links) entspricht der Arbeit, die eine Wärme-Kraftmaschine leistet. Die Fläche in dem T - S -Diagramm (rechts) entspricht der nutzbaren Wärme [68].

Der Carnot'sche Kreisprozess besteht aus vier reversiblen Teilschritten. Die Zustandsänderungen, die dabei auftreten, werden wie in Abb. 77 in Druck-Volumen- $(p$ - V)-Diagrammen (links) und in Temperatur-Entropie- $(T$ - S)-Diagrammen (rechts) dargestellt. Der erste Schritt von Zustand 1 nach 2 ist eine isotherme Kompression bei der Temperatur T_{min} . Die Wärmemenge $|q_{ab}|$ wird dabei an die kalte Umgebung abgegeben. Die Entropieänderung

dieses Schrittes beträgt $\Delta S = -\frac{|q_{ab}|}{T_{min}}$. Im zweiten Schritt von 2 nach 3 steigt die Temperatur

des Systems in einer adiabatischen Kompression ohne Entropieänderung ($\Delta S = 0$) auf T_{max} an. Es wird keine Wärme aus der Umgebung aufgenommen. Der dritte Schritt von 3 nach 4 besteht aus einer isothermen Expansion bei T_{max} . Mit einer Entropieänderung von

$\Delta S = +\frac{|q_{zu}|}{T_{max}}$ wird die Wärmemenge $|q_{zu}|$ aufgenommen. Bei dem vierten Teilschritt von 1

nach 4 handelt es sich um eine adiabatische Expansion. Dabei fällt die Temperatur ohne Entropieänderung ($\Delta S = 0$) und ohne Wärmeabgabe an die Umgebung wieder auf T_{min} des Ausgangszustandes ab. Die von dem Kreisprozess in einem p - V -Zustandsdiagramm eingeschlossene Fläche entspricht der Arbeit, die die Maschine leistet. Die Flächen in Temperatur-Entropie-Diagrammen stellen Wärmen dar. Der Kreisprozess ist die Differenz aus zu- und abgeführter Wärme, so dass die eingeschlossene Fläche ein Maß für die Nutzarbeit ist. In Carnot-Prozessen stellt sich diese als Rechteck dar. Die Effizienz solcher Wärme-Kraftmaschinen wird durch den Wirkungsgrad η quantifiziert. Der thermische

Wirkungsgrad ergibt sich gemäß Gl. 21 und Gl. 22 aus dem Verhältnis von Nutzarbeit und zugeführter Wärme.

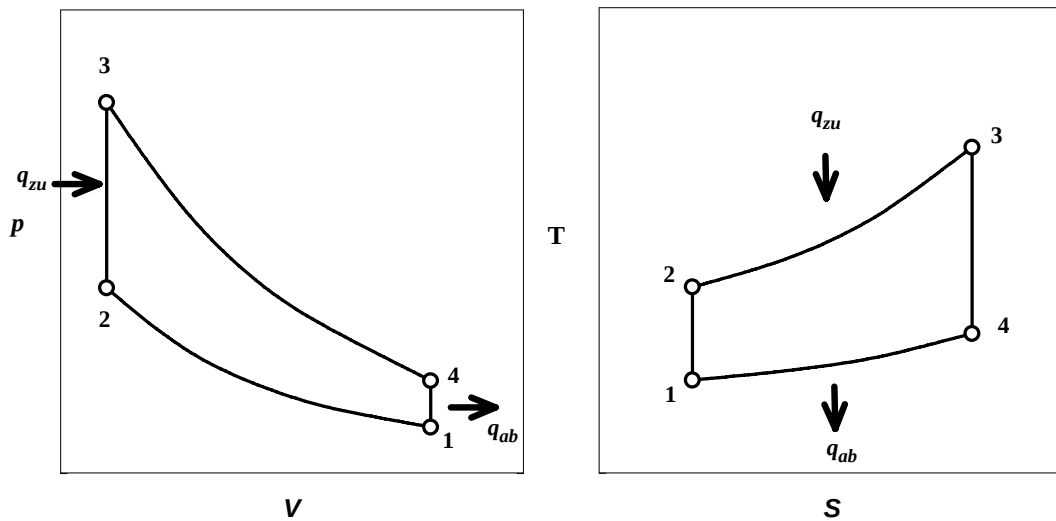


Abb. 78: Die Zustandsänderungen im Gleichraumprozess sind in einem p - V -Diagramm (links) und in einem T - S -Diagramm (rechts) dargestellt. Dieselmotoren sind Wärme-Kraftmaschinen, die nach dem Prinzip des Gleichraumprozesses arbeiten [92].

$$\eta = \frac{q_{zu} - q_{ab}}{q_{zu}} = 1 - \frac{q_{ab}}{q_{zu}} \quad (\text{Gl. 21})$$

$$\eta = \frac{T_{\min} \cdot (S_1 - S_2)}{q_{\max} \cdot (S_4 - S_3)} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (\text{Gl. 22})$$

Dabei nimmt der thermische Wirkungsgrad in Carnot-Kreisprozessen bei gegebenen Temperaturverhältnissen den überhaupt höchsten erreichbaren Wert ein. Allerdings ist die entsprechende Nutzarbeitsfläche in den entsprechenden p - V -Diagrammen so klein (Abb. 77), dass die Temperaturen und Drücke technisch nicht mehr vertretbare Größenordnungen einnehmen müssten, um eine akzeptable Nutzarbeit zu erhalten. Diese Erfahrung musste Rudolph Diesel machen, als er mit einem rationellen Wärmemotor den Carnot-Prozess verwirklichen wollte. Somit werden in der Praxis andere, unterschiedliche Kreisprozesse realisiert. So basieren Ottomotoren auf Gleichdruckprozessen, während Dieselmotoren auf der Grundlage von Gleichraumprozessen arbeiten. Abb. 78 zeigt je ein p - V - (links) und T - S - Zustandsdiagramm (rechts) eines solchen Gleichraumprozesses [92]. Dieser Kreisprozess beginnt mit einer adiabatischen Kompression. Dem folgt eine isochore Wärmezufuhr (Verbrennung). Nach einer adiabatischen Expansion führt eine isochore Wärmeabfuhr wieder in den Ausgangszustand zurück. Der Gleichraumprozesse besitzt den thermodynamisch günstigsten Verlauf, der in einer Maschine mit sich periodisch verändernden Arbeitsraum unter vertretbaren technischem Aufwand realisiert werden kann [131]. Bei gleichem Verdichtungsverhältnis ist der Wirkungsgrad größer als bei Gleichdruckprozessen. Deshalb erreichen Dieselmotoren höhere Wirkungsgrade als

Ottomotoren. Dabei ist der Wirkungsgrad in Gleichdruckprozessen von der Gasart bzw. von dem Isentropenexponenten und von dem Verdichtungsverhältnis abhängig. Mit zunehmendem Verdichtungsverhältnis steigt der Wirkungsgrad an. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung des Wirkungsgrades in Dieselmotoren besteht in der Gas-Aufladung des Motors mit einem Turbolader, wobei die kinetische Energie des heißen Abgases genutzt wird.

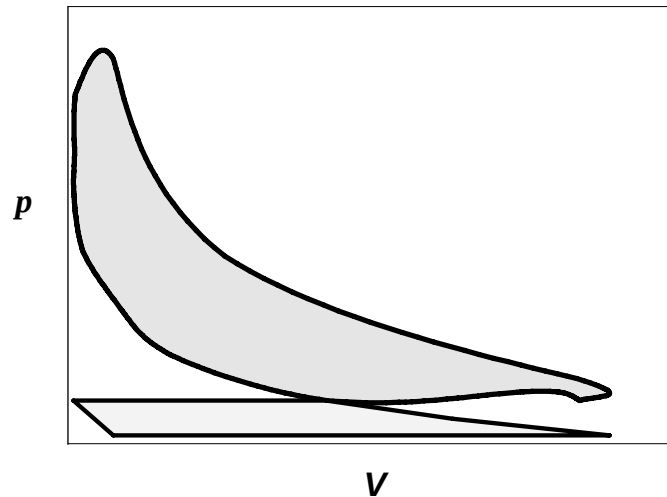


Abb. 79: Zylinderdruck eines realen Systems in einem p - V -Diagramm. Aus der Differenz der oberen zur unteren Fläche ergibt sich der innere Mitteldruck [92].

Solche Kreisprozesse stellen aber nur vereinfachte Modelle dar, die dem Geschehen in Verbrennungsmotoren möglichst nahe kommen sollen. Verbrennungsmotoren stellen in thermodynamischer Sichtweise geschlossene Systeme dar, in denen die Energieumwandlung diskontinuierlich verläuft. Außerdem laufen die Zustandsänderungen in einem Arbeitsraum ab, dessen Größe sich durch die Kolbenbewegung verändert. Ein Beispiel für einen realen Kreisprozess wird in einem p - V -Diagramm in Abb. 79 gezeigt. Die untere Fläche stellt die für die Gaswechselschleife aufzuwendende Arbeit dar und muss bei der geleisteten Arbeit (obere Fläche) berücksichtigt werden. Die Gaswechselsarbeit setzt sich aus Ansaug- und Ausschiebearbeit zusammen und ist daher ein Maß für die Qualität des Gaswechsels [132]. Während die Gaswechselsarbeit bei Saugmotoren in der Regel eine negative Verlustarbeit ist, erweist sich dieser Anteil bei aufgeladenen Motoren (Turbolader) meistens als positiv. Die gesamte Gasarbeit ist die am Kolben verrichtete Arbeit. Deshalb wird die Arbeit über den Mitteldruck bestimmt. Beim Mitteldruck wird zwischen dem inneren, dem effektiven und dem Reibemitteldruck unterschieden. Der innere Mitteldruck p_i ist zu der auf dem Kolben wirkenden spezifischen Arbeit äquivalent. Er wird aus dem Zylinderdruck und dem Hubvolumen bestimmt. Der effektive Mitteldruck p_e lässt sich aus dem Drehmoment M und dem Gesamthubvolumens des Motors V_H ermitteln (Gl. 23). Für Viertaktmotoren beträgt $z = 0.5$ und für Zweitaktmotoren $z = 1$.

$$p_e = \frac{2 \cdot \pi \cdot M}{z \cdot V_H} \quad (\text{Gl. 23})$$

Der Reibemitteldruck errechnet sich aus der Differenz von inneren und effektiven Mitteldruck. Er stellt die Verlustleistung aus mechanischer Reibung des Triebwerkes und der Pumpverluste im Kurbelgehäuse dar. Mit steigender Umdrehungszahl nimmt diese Reibung zu. Insgesamt betrachtet sind die thermischen Verluste eines Motors so hoch, dass nur 30 bis 40 % der Kraftstoffenergie in Nutzleistung umgewandelt werden können.

6.1.2.3 Diesel-Kraftstoffe

Kraftstoffe sind technische Öle und bestehen aus Mischungen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Additiven. Deren Zusammensetzungen unterscheiden sich regional und insbesondere zwischen verschiedenen Anbietern. Kraftstoffe werden über Destillation von Rohöl gewonnen. Dabei bildet die erste Fraktion die Grundlage für Benzin- und die mittlere Fraktion die für Diesel-Kraftstoffe. Daher besteht Diesel überwiegend aus langkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen mit kleineren Anteilen von ungesättigten und aromatischen Molekülen, insgesamt aus rund 3000 verschiedenen Kohlenwasserstoffen und besitzt einen Siedepunkt zwischen 180 und 380°C [92]. Als Additive werden zahlreiche Stoffe meistens in Konzentrationen im ppm-Bereich eingesetzt. So sollen z.B. Detergenzien wie Amine und Succinimide Ablagerungen in der Einspritzdüse und im Brennraum verhindern. Daneben werden u.a. Korrosionsinhibitoren, Schmierfähigkeitsverbesserer (z.B. Fettsäurederivate), Schaumverhinderer (z.B. Siliconöle) und Aromastoffe eingesetzt [133]. Da paraffinische Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen Kristalle bilden, werden Sommer- und Winterdiesel mit abweichenden Zusammensetzungen angeboten.

Tab. 3: Mindestanforderungen an Diesel-Kraftstoffen nach DIN EN 590 (Auszüge) [92].

Kennwert		Kennwert (max.)	
Cetanzahl	min. 51.0	T95	360°C
Cetanindex	max. 46.0	Koksrückstand	0.30 % (m/m)
Dichte	0.820 – 0.845 g/cm ³	Aschegehalt	0.01 % (m/m)
Viskosität (40°C)	2.0 – 4.5 mm ² /s	Polyaromaten	11 % (m/m)
Flammpunkt	über 55°C	Wassergehalt	200 mg/Kg
Lubricity (WSD 1.4)	max. 460 µm	Schwefelgehalt	350 mg/Kg
bei 60°C		ab 2005 (EU IV)	50 mg/Kg

Der Energieinhalt eines Kraftstoffes ist durch den Heizwert gegeben. Dabei ist der obere Heizwert H_o ein Maß für die Verbrennungswärme einschließlich der Kondensationswärme des Wassers. Der untere Heizwert H_u gibt die tatsächliche nutzbare Wärmemenge an. Diese

Werte betragen für Diesel-Kraftstoffe im Mittel $H_u = 43.0$ kJ/g und $H_o = 45,8$ kJ/g [91]. Analog zur Oktanzahl für Benzin ist für Diesel die Cetanzahl ein Qualitätsmerkmal. Dabei bedeutet eine hohe Cetanzahl eine hohe Zündwilligkeit. Die Mindestqualitätsanforderung von Diesel-Kraftstoffen wird über die DIN EN 590 festgelegt. Auszüge aus dieser sind in Tab. 3 dargestellt. Einige Grenzwerte wie z.B. für den Schwefelgehalt werden im Zuge des so genannten Auto-/Öl-Programms der EU-Kommission (1998) mit den Euro-Stufen schrittweise verschärft. So soll die Cetanzahl seit 2000 mindestens 51.0 betragen. Des Weiteren wird ein sehr niedriger Wassergrenzwert vorgeschrieben, so dass für wasserhaltige Mikroemulsions-Kraftstoffe eine neue Normierung notwendig wird.

Spezifischer Kraftstoffverbrauch und spezifische Emissionswerte

Wird die verbrauchte Kraftstoffmasse m_K pro Zeiteinheit nach Gl. 24 bzw. nach Gl. 25 auf die erbrachte Leistung bezogen, erhält man den spezifischen Kraftstoffverbrauch b_e , der üblicher Weise die Dimension g/kWh trägt.

$$b_e = \frac{m_K}{t \cdot P} \quad (\text{Gl. 24})$$

$$b_e = \frac{m_K}{2 \cdot \pi \cdot t \cdot n \cdot M} \quad (\text{Gl. 25})$$

Auch der spezifische Kraftstoffverbrauch weist eine starke Abhängigkeit von der Last und der Drehzahl auf. An den Bestpunkten der Kennfelder werden für PKW-Ottomotoren typische Werte von 250 g/kWh [134] und für Turbodieselmotoren von 200 g/kWh [135] gefunden. Dieselmotoren, die Verbrauchswerte unterhalb von 200 g/kWh erreichen, gelten als besonders effiziente Motoren [78]. So sind bei LKW-Dieselmotoren mit Turbolader Werte von 190 g/kWh möglich. Analog zum Kraftstoffverbrauch lassen sich auch die Schadstoff-Emissionen als spezifische Werte in g/kWh darstellen. Häufig ist es aber zweckmäßig, deren Konzentrationen im Abgas z.B. in ppm aufzutragen.

Bestimmung des Wirkungsgrades von Verbrennungsmotoren

Aus dem Kraftstoffverbrauch pro Zeiteinheit, dessen unterer Heizwert und der tatsächlich erbrachten Leistung wird der Wirkungsgrad von Verbrennungsmotoren nach Gl. 26 bzw. nach Gl. 27 bestimmt.

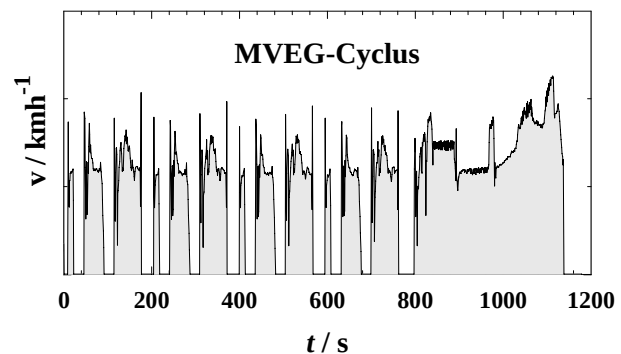
$$\eta = \frac{1}{b_e \cdot H_u} = \frac{t \cdot P}{m_K \cdot H_u} \quad (\text{Gl. 26})$$

$$\eta = \frac{2 \cdot \pi \cdot t \cdot n \cdot M}{m_K \cdot H_u} \quad (\text{Gl. 27})$$

MVEG-Cyklus

Zur Normierung des Verbrauchs- und Abgasverhalten von Fahrzeugen werden verschiedene Norm-Fahrzyklen festgeschrieben. So gilt in Europa der ca. 20-minütige MVEG-Cyklus als Standard. Er umfasst sowohl innerörtliche (ECE) als auch außerörtliche Teilzyklen (EUDC) und soll eine durchschnittliche Fahrweise auf einer Länge von ca. 11 km repräsentieren. Wie in Abb. 80 skizziert, wechseln mehrerer Beschleunigungen und Fahrgeschwindigkeiten ab. Die höchste gefahrene Geschwindigkeit im EUDC-Teilzyklus beträgt 120 kmh^{-1} . Sowohl der Kraftstoffverbrauch als auch die emittierten Schadstoffe werden über den gesamten Zyklus gemessen und in g pro zurückgelegten Kilometer dargestellt. Dabei können sich diese Werte zwischen den Teilzyklen deutlich unterscheiden. Alle Euronormen bezüglich der Abgasbelastung werden auf diesen MVEG-Cyklus bezogen.

Abb. 80 : Der MVEG-Cyklus ist der genormter Fahrzyklus in Europa mit verschiedenen Geschwindigkeiten und Beschleunigungen in innerörtlichen (ECE) und außerörtlichen Teilzyklen (EUDC). Die höchste gefahrene Geschwindigkeit beträgt 120 kmh^{-1} .



6.1.2.4 Verbrennungsmechanismen

Während die ottomotorische Verbrennung von elektrisch gezündeten Gasgemischen aus Benzin und Luft homogen verläuft, handelt es sich bei der Diesel-Verbrennung um eine inhomogene. In beiden Fällen spielt das Luft-Kraftstoffverhältnis λ eine große Rolle. Bei $\lambda = 1$ liegt ein stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Gemisch vor. Ein Gemisch mit Luftüberschuss, also mit $\lambda > 1$ wird als mager und ein Gemisch mit Luftmangel, also mit $\lambda < 1$ wird als fett bezeichnet. Ottomotoren werden meistens stöchiometrisch und teilweise mager betrieben. Dieselmotoren werden immer mit Luftüberschuss betrieben. Die dieselmotorische Verbrennung beginnt mit der Einspritzung des flüssigen Kraftstoffes kurz vor Ende der Verdichtung, also kurz vor Erreichen des oberen Totpunktes des Kurbelwinkels. Als Einspritzsysteme dienen Verteilereinspritzpumpen mit Drücken um 1450 bar, Pumpe-Düse-Systeme mit über 2000 bar und Common-Rail-Systeme mit ca. 1650 bar. So wird der Kraftstoff unter hohem Druck in die komprimierte, ca. 440°C heiße Luft gespritzt. Da die Art und Weise der Verdampfung die anschließende Verbrennung beeinflusst, wird dieser Zündungsprozess im Folgenden genauer betrachtet.

Tröpfchenbildung, Verdampfung und Verbrennung

Bei sehr hohen Einspritzdrücken wird die Verdampfung des flüssigen Strahls schon innerhalb der Düsenbohrungen initiiert. Durch den extrem hohen Druckabfall entlang der Bohrungen wird der Dampfdruck unterschritten, so dass sich Dampfblasen bilden. Die Implosion dieser Blasen verursacht Druckschwingungen. Diese beschleunigen das Aufbrechen des flüssigen Strahls und die primäre Tropfenbildung. Schwingungen und Deformationen dieser Tropfen sowie Oberflächenkräfte, die durch die hohe Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Luft entstehen, führen zum sekundären Tropfenzerfall. Dabei entstehen Tröpfchen mit unterschiedlichen Durchmessern zwischen 10 und 100 μm . Zur Beschreibung des sekundären Zerfalls wird die Weberzahl We herangezogen. Diese ist eine dimensionslose Größe, die aus dem Verhältnis aus Massenträgheitskraft und Oberflächenspannung σ gebildet wird (Gl. 28).

$$We = \frac{\text{Massenträgheitskraft}}{\text{Oberflächenspannung}} \quad (\text{Gl. 28})$$

Je höher Die Weberzahl ist, desto schneller und feiner zerfallen die Tropfen. Nach [136] tritt bis zu einer Weberzahl von $We < 12$ ein Schwingungszerfall, bis $We < 20$ ein Blasenzerfall, bis $We < 50$ ein Keulenzzerfall und bis $We < 100$ Scherungszerfall auf. Ab $We > 100$ kommt es zu einem so genannten Katastrophenzerfall. Je kleiner die Tropfen sind, desto schneller können diese verdampfen. Nach der Verdampfung, die nicht vollständig abgeschlossen sein muss, entzündet sich das inhomogene Diesel-Luft-Gemisch an den Stellen, an denen die Bedingungen dafür optimal sind. An allen anderen Stellen herrschen keine optimalen Verbrennungsbedingungen. Die Luft-Kraftstoff-Verhältnisse können dabei sehr unterschiedliche, lokale Werte einnehmen. Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe beginnt somit in den Kohlenwasserstoff-Luft-Wolken in der Nähe der verdampfenden oder schon verdampften Tropfen. Von diesen pflanzt sich die Flammenfront in einer sehr kurzen Zeitskala fort, bis die Verbrennung abgeschlossen ist. Bei der Verbrennung von Diesel entstehen Temperaturen von über 2000°C. Die Auswahl der Düsen und die Größe der Düsenbohrungen haben einen großen Einfluss auf die Verbrennung. Je kleiner deren Durchmesser ist, desto näher liegt der Zündbereich an der Düsenmündung [137].

Im Vergleich zur homogenen Verbrennung ist die theoretische Beschreibung von heterogenen Verbrennungsprozessen sehr komplex. Daher sind diese weniger gut verstanden. Dabei spielen sowohl Gasphasenprozesse mit chemischen und molekularen Transport als auch Vorgänge in flüssigen und festen Phasen sowie an den Grenzschichten zwischen den Phasen eine Rolle [87]. Turbulente Strömungen erhöhen die Komplexität zusätzlich. So besteht ein Gesamtmodell zur Erklärung dieser Prozesse aus einer Vielzahl von Teilmodellen [138-140]. Dabei wird die Verbrennung des Sprays im Wesentlichen als Ensemble einzelner verbrennender Tröpfchen betrachtet. Diese wird in drei ineinander greifende Phasen unterteilt.

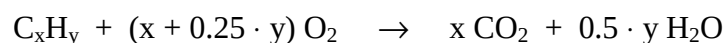
In der Aufheizphase nehmen die Tröpfchen Wärme aus der Gasphase auf, so dass sich ihre Temperatur der Siedetemperatur annähert. In der Verdampfungsphase diffundiert der Brennstoff in die Gasphase und bildet ein brennbares Gemisch. Dabei nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit m' nach Gl. 29 [87] mit dem Tröpfchenradius d und der Wärmeleitfähigkeit in der Gasphase λ_g zu und mit der spezifischen Wärmekapazität in der Gasphase $c_{p,g}$ ab. Außerdem hängt die Verdampfungsgeschwindigkeit von der Spalding-Transfer-Zahl ab, in der das Verhältnis von Verbrennungsenthalpie $\Delta H_{comb.}$ zum stöchiometrischem Massenverhältnis $\lambda_{v,Ox.}$ aus Oxidationsmittel und Brennstoff sowie die Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{Verd.}$ eingeht. Zudem wird B durch die spezifische Wärmekapazität und die Differenz zwischen der Temperatur in der Gasphase weit weg vom Tröpfchen T_∞ und an der Oberfläche des Tröpfchens T_s beeinflusst.

$$m' = \frac{2 \cdot \pi \cdot \lambda_g \cdot d}{c_{p,g}} \cdot \ln[1 + B] \quad \text{mit} \quad B = \frac{\Delta H_{Comb.} / \lambda_{v,Ox.} + c_{p,g} \cdot (T_\infty - T_s)}{\Delta H_{Verd.}} \quad (\text{Gl. 29})$$

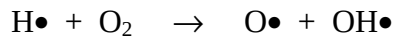
Das Quadrat des Tröpfchenradius nimmt linear mit Zeit ab. Dieses d^2 -Gesetz basiert auf einer Ableitung von Gl. 29 und von einer vereinfachten Betrachtung des Verdampfungsprozesses nach [141]. In der Verbrennungsphase zündet das Gemisch schließlich, so dass die Verbrennung um das Tröpfchen herum erfolgt. Dessen Radius nimmt weiterhin nach dem d^2 -Gesetz, aber mit einem anderen durch die höhere Temperatur bedingten Proportionalitätsfaktor ab.

Abbau der Kohlenwasserstoff-Ketten

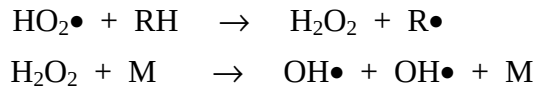
Nach der Verdampfung der Kohlenwasserstoffe erfolgt deren Verbrennung über zahlreiche sehr komplexe Radikalreaktionen, welche nur anhand von stark vereinfachten Systemen untersucht werden können. Während die Verbrennung in der Bruttoformel der Reaktionsgleichung



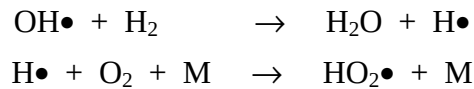
entspricht, verlaufen die Reaktionen über zahlreiche Zwischenschritte. So entstehen in der ersten Reaktionsphase Kohlenwasserstoffperoxide, die durch Dehydrierung in kleine Alkane zerfallen. Nachfolgende Reaktionen mit H-, O- und OH-Radikalen (Kettenträger) führen zu leichten Alkenen und Alkadienen und anschließend zu Aldehyden wie Formaldehyd und Acetaldehyd. Diese verbrennen zuerst zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff, wobei bereits Wasser gebildet wird und danach zu Kohlendioxid und Wasser [92,129]. Nach Warnatz et. al. [87] lassen sich die Reaktionsschemen in drei stark temperaturabhängige Mechanismen, und zwar in die Hoch-, Mittel- und Niedrigtemperatur-Oxidation einteilen. Bei hohen Temperaturen oberhalb von $T > 1200 \text{ K}$ ist die Radikalkettenverzweigung



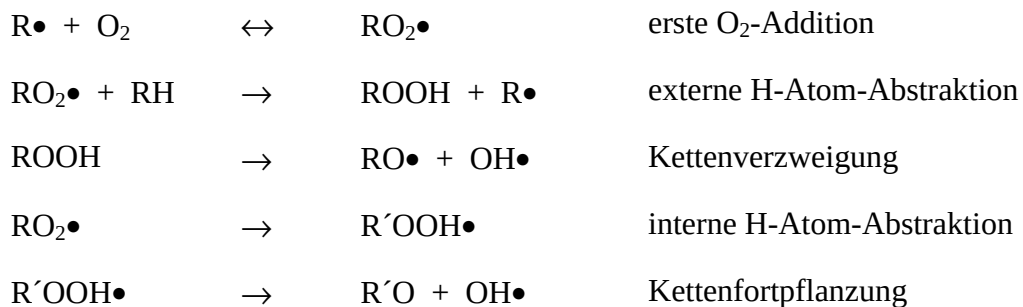
in Flammenfortpflanzungsprozessen dominierend, welche unterhalb von 1200 K zu langsam ist. Bei mittleren Temperaturen zwischen 900 und 1200 K führen die Kettenverzweigungen



zur Selbstzündung [142], wobei die OH-Radikale dann wieder das ursprünglich eingesetzte HO_2 zurückbilden:



Bei niedrigen Temperaturen unterhalb von $T < 900 \text{ K}$ wird der H_2O_2 -Zerfall sehr langsam und andere brennstoffspezifische und kompliziertere Kettenverzweigungsmechanismen wie



treten nach [143] in den Vordergrund. Dabei erfolgt die interne Wasserstoff-Atom-Abstraktion unter Bildung intermediärer 5- bis 7-Ringe. Die Selbstzündung wird durch Wiederholung der O_2 -Addition mit den gebildeten $\text{R}'\text{OOH}$ -Radikalen erklärt [144,145]. Die Niedrigtemperatur-Oxidationen führen zu sehr umfangreichen Reaktionsmechanismen, da die enthaltenen Kohlenwasserstoff-Radikale in vielen isomeren Strukturen auftreten können.

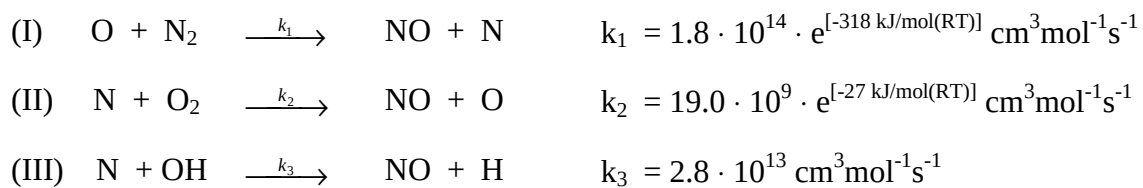
6.1.2.5 Schadstoffbildung

Die große Vielzahl von Reaktions-Möglichkeiten und -Pfadern mit zahlreichen, teilweise kurzlebigen Zwischen- und Nebenprodukten bei hohen und sehr hohen Temperaturen führt unter nicht idealen Verbrennungsbedingungen zur Bildung unerwünschter Schadstoffe, welche mit dem Abgas ausgestoßen werden und große ökologische Probleme und Gesundheitsgefahren verursachen können. Neben Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC), welche inzwischen durch einen Oxidationskatalysator reduziert

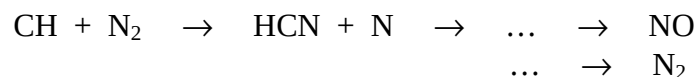
werden können und SO₂, welches durch schwefelarme Kraftstoffe vermieden werden kann, stellen insbesondere Stickoxide (NO_x) und bei der dieselmotorischen Verbrennung Ruß-Partikel eine große Belastung dar. Dabei führen Maßnahmen zur Reduzierung von NO_x zu einer erhöhten Ruß-Emission und umgekehrt. Dieses Verhalten wird als "NO_x-Ruß-Trade-Off" bezeichnet. Im Folgenden werden die Mechanismen erläutert, die zur Bildung dieser Schadstoffe führen.

Stickoxide

Alle Oxide des Stickstoffes (N₂O_x) werden in der Gruppe der Stickoxide (NO_x) zusammengefasst. Die meisten NO_x-Arten stehen in Gleichgewichtsbeziehungen zueinander. Die wichtigsten Vertreter sind NO, NO₂ und N₂O. In der Troposphäre führen Stickoxide zur photochemischen Bildung des gefährlichen Ozons [5]. In der Stratosphäre tragen sie dagegen zum Abbau des Ozons bei, wodurch eine erhöhte UV-Strahlung die Erdoberfläche erreicht [146]. Zudem wirkt das als Lachgas bekannte N₂O als Treibhausgas. Stickoxide werden über verschiedene Prozesse gebildet [147]. So entstehen diese Schadstoffe bei der Verbrennung aus dem Luftstickstoff bei hohen Temperaturen über einen anderen Mechanismus als bei relativ niedrigen Temperaturen bzw. als aus dem im Brennstoff gebundenen Stickstoff. Die thermische Bildung von NO nach Zeldovich [85] wird durch die Elementarreaktionen



beschrieben [87,148]. Aufgrund der starken Dreifachbindung von N₂ besitzt die erste Reaktion (I) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine hohe Aktivierungsenergie von 318 kJmol⁻¹, so dass durch diese Reaktionen bei hohen Temperaturen NO entsteht. Nach Fenimore wird das so genannte prompte NO ebenfalls aus N₂ gebildet [149]. Bei diesem noch nicht gut aufgeklärten Mechanismus reagiert der Luftstickstoff mit dem intermediär gebildeten CH-Radikal zu Blausäure (HCN), welche schnell zu NO weiter reagiert:



Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt 92 kJmol⁻¹, so dass promptes NO im Vergleich zum thermischen schon bei viel tieferen Temperaturen um 1000 K gebildet wird. Da das Ethin als Vorläufer des NO-Radikals nur unter brennstoffreichen Bedingungen entsteht, findet der Fenimore-Mechanismus ebenfalls hauptsächlich unter diesen Bedingungen statt. Neben diesen NO-Bildungsmechanismen wird in untergeordneter Rolle auch über den

Distickstoffoxidmechanismus NO erzeugt [150,151]. Darüber hinaus reagiert der im Brennstoff chemisch gebundene Stickstoff über NH_3 und HCN zu NO [152].

Ruß

Ruß besteht aus einer Vielzahl von Partikeln unterschiedlichster Formen, Größen und Zusammensetzungen. Deshalb treten Rußpartikel auch als Feinstäube in Erscheinung. Nach gesetzlichen Definitionen werden die Feinstäube in PM_{10} und $\text{PM}_{2.5}$ unterschieden. PM steht für "Particulate Matter". Unter diesen Werten werden alle Partikel erfasst, die unabhängig ihrer chemischen Zusammensetzung kleiner als $< 10 \mu\text{m}$ bzw. als $< 2.5 \mu\text{m}$ sind. Je kleiner die Partikel sind, desto leichter gelangen diese Schadstoffe über die Alveolen der Lunge in die Gefäße und somit durch den Blutkreislauf und das Lymphsystem in den gesamten Organismus. Da Ruß-Partikel als oberflächenreiche Agglomerate mit einer BET-Oberfläche von $100 - 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [153] vielfältige weitere Schadstoffe wie Kohlenwasserstoffe, Schwefelsäureprodukte und andere, teilweise karzinogene Stoffe, die insbesondere bei der Verbrennung entstehen, adsorbieren können, wird ihr Gefahrenpotential noch weiter erhöht. Die gesundheitlichen Auswirkungen sind hinreichend bekannt [3,4,154]. Nach Wichmann werden alleine in der BRD 10.000 bis 19.000 Sterbefälle jährlich auf zu hohe Feinstaub-Belastungen zurückgeführt. Aus diesen Gründen wurden europaweite Grenzwerte festgeschrieben [155] und in bundesdeutsches Recht umgesetzt [156]. Demnach sind Städte, die ab 2005 die einzuhaltenden lokalen Tagesmittelwerte von $\text{PM}_{10} = 50 \mu\text{g m}^{-3}$ an mehr als 35 Tagen pro Jahr überschreiten, zur Aufstellung von Luftreinhalteplänen verpflichtet.

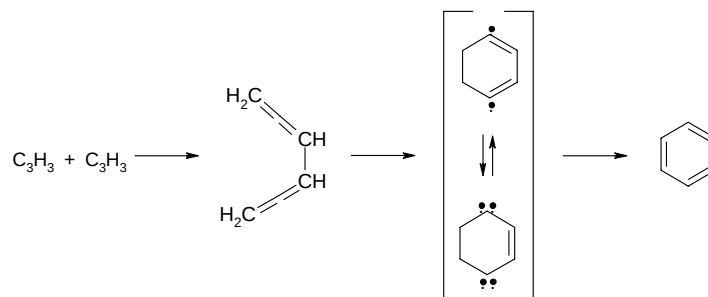


Abb. 81: Bildung von polyzyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) [87].

Rußpartikel entstehen insbesondere bei der dieselmotorischen Verbrennung. Dabei werden im Verbrennungsprozess meist unter lokal sauerstoffarmen Bedingungen zunächst aus C_1 - und C_2 - Verbindungen höhere Kohlenwasserstoffe aufgebaut. So ist das in brennstoffreichen Flammen in hohen Konzentrationen gebildete Acetylen (C_2H_2) eines der wichtigsten Vorläufer. C_2H_2 reagiert mit CH oder CH_2 zu C_3H_3 , aus welchem durch Rekombination [88] und Umlagerung [157] ein erster aromatischer Ring entsteht, wie es in Abb. 81 dargestellt ist. Nachfolgende Anlagerungen von Acetylen [158], weitere H-Abstraktionen und C_2H_2 -Additionen führen zu den hochmolekularen polyzyclischen Kohlenwasserstoffen [159,160], welche auch PAK genannt werden. Diese Moleküle sind besonders gesundheitsschädlich.

Durch weitere Kondensations- und Ringwachstumsprozesse, die teilweise durch die aromatischen Moleküle selbst verursacht werden können [161,162] wachsen die zunächst planaren PAK's weiter an. Abb. 82 zeigt schematisch die Entstehung und das Wachstum von PAK's. Durch weiteres Oberflächenwachstum, durch Koagulationen, Keimbildungsprozesse und Agglomerationen entstehen dreidimensionale, voluminöse Ruß-Strukturen [163-165].

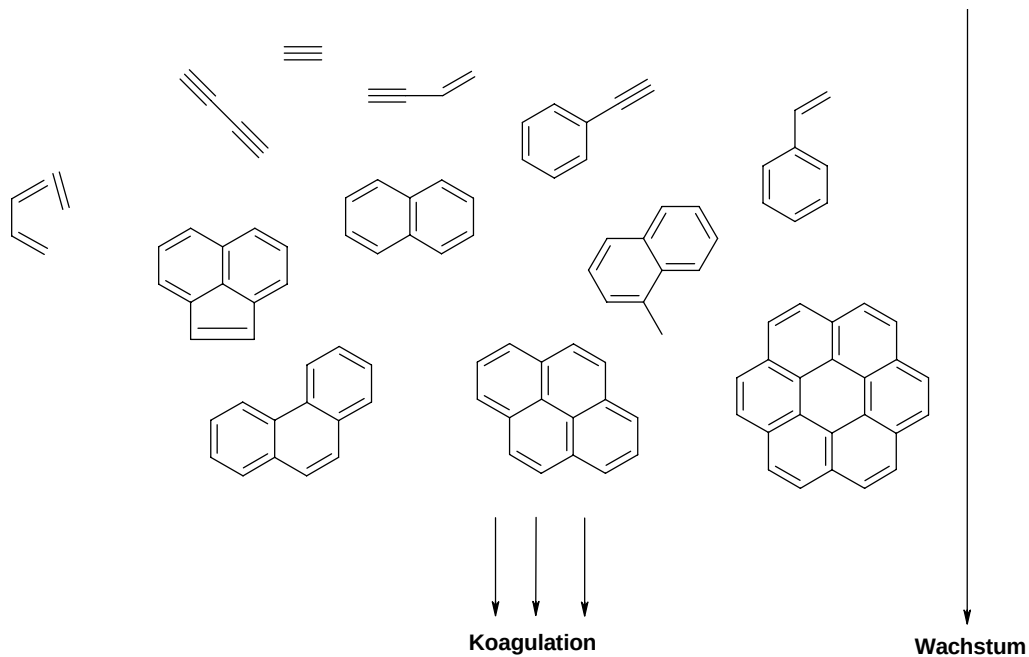


Abb. 82: Schematisches Wachstum von Ruß.

Der so entstandene Ruß bietet mit seiner Oberfläche geeignete Angriffsflächen für seine Oxidation, welche unter geeigneten Bedingungen stattfindet. Unterhalb von 1800 K ist diese stark gehemmt. Die nicht verbrannten Ruß-Partikel verlassen schließlich den Verbrennungsraum. Dabei hängen die Konzentrationen von den im Verbrennungsraum herrschenden Temperaturen, Drücken und λ -Verhältnissen ab [89].

6.2 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten Substanzen, die Bestimmung des Phasenverhaltens und die Durchführung der Motorenprüfstandsmessungen beschrieben.

Vorbemerkung zur Darstellung von Messfehlern

Da die Messfehler sowohl bei der Untersuchung des Phasenverhaltens als auch bei den Verbrennungsexperimenten kleiner als die Symbolgrößen in den Graphiken waren, wurde auf die Einzeichnung von Fehlerbalken verzichtet. Die Fehler der Messwerte werden somit durch die Symbolgrößen dargestellt.

6.2.1 Verwendete Substanzen

Im Folgenden werden die während dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien mit Strukturformeln aufgelistet und beschrieben. Diese lassen sich in wässrige (Additive) und ölige Komponenten sowie in nichtionische und ionische Amphiphile unterteilen.

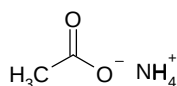
Wässrige Komponenten und Additive

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens der Mikroemulsionssysteme wurde bidestilliertes H₂O verwendet. Für Verbrennungsversuche wurde normal destilliertes Wasser eingesetzt, um den Eintrag weiterer insbesondere nicht brennbarer Elektrolyten wie z.B. Kalziumsalze in den Verbrennungsprozess zu unterbinden. Ethanol und andere Additive wurden in p.a.-Qualität verwendet.

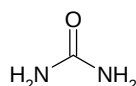
Tab. 4: Wässrige Komponenten mit unterer Heizwert H_u und Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{Verd.}$.

	H_u	$\Delta H_{Verd.}$	
	kJ/g	kJ/g	kJ/mol
H ₂ O [68] :	0	2.26	40.656
Ethanol [91] :	26.9	0.91	41.86

Als Elektrolyten wurden neben Natriumchlorid (NaCl) und Natriumacetat (NaAc) die vollständig verbrennbaren Salze Ammoniumcarbonat ((NH₄)₂CO₃), Ammoniumacetat (NH₄Ac) und Harnstoff eingesetzt. Dabei erwies sich Ammoniumcarbonat als instabil, indem es entweder Ammoniak oder Kohlendioxid abspaltete. Ammoniumacetat ist ein grenzflächenaktives Salz. Aufgrund der starken Hygroskopie musste dieses Salz vor Gebrauch mehrere, mindestens zwei Tage in einem Exsiccator mit Trockenmittel getrocknet und in diesem Exsiccator aufbewahrt werden.



Ammoniumacetat



Harnstoff

Abb. 83: Strukturformeln von Additiven.

Öle und Kraftstoffe

Lineare n-Alkane der Summenformel $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}$ werden mit C_k abgekürzt und nach der Nomenklatur von Kahlweit auch mit B_k bezeichnet.

z.B. n-Dekan (B_k) :

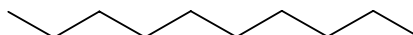


Abb. 84: Strukturformel eines n-Alkans.

Diesel-Kraftstoffe bestehen aus einer Mischung von ca. 3000 verschiedenen Kohlenwasserstoffen aus der Mitteldestillat-Fraktion des Roh-Erdöls und sind mit zahlreichen Additiven versetzt. Um die Qualität des Diesels während dieser Arbeit möglichst konstant zu halten, wurde der Winter-Diesel von Aral verwendet. Daneben wurde bei den Verbrennungsmessungen bei I.S.P. in Salzbergen sowie bei den dazu gehörigen Untersuchungen zum Phasenverhalten mit dem Norm-Referenzdiesel VD 100 gearbeitet, der von I.S.P. zur Verfügung gestellt wurde. Der Versuch beim TÜV in Essen und die Vorbereitungen dazu wurde mit Haltermann-Diesel durchgeführt.

Darüber hinaus wurde Bio-Par in Mikroemulsionen eingesetzt. Bio-Par ist ein BTL-Kraftstoff aus Schweden mit homogener Qualität und basiert auf nachwachsenden Rohstoffen. Aus jeglicher Biomasse von Pflanzenresten bis Holzschnitzel kann Biogas gewonnen und analog zur GTL-Herstellung aus Erdgas mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese zu BTL (Biogas To Liquid) umgesetzt werden. So besteht Bio-Par aus langkettigen Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von $k = 12 - 18$ ohne Verunreinigungen und ist dem Paraffin ähnlich. Dieser synthetische Kraftstoff ist im Gegensatz zum Diesel niedrigen Gefahrenstoff- und Wassergefährdungsklassen zugeordnet und nahezu geruchlos.

Nichtionische Amphiphile :

In dieser Arbeit wurden sowohl reine als auch technische Tenside verwendet. Nichtionische C_iE_j -Tenside sind n-Alkyl-Oxiethylene mit der Summenformel $\text{H}(\text{CH}_2)_i-(\text{OC}_2\text{H}_4)_j\text{H}$. Sie besitzen eine hydrophobe C_i – und eine hydrophile E_j – Kette. So wurde z.B. das C_{12}E_5 in seiner reinsten Form eingesetzt.

z.B. C_{12}E_5 :

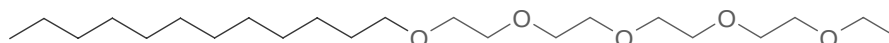


Abb. 85: Strukturformel eines nichtionischen Amphiphils.

Technische C_iE_j :

Technische Tenside sind Mischungen ähnlicher Tenside, da sie meistens keine Reinsubstanzen sind, sondern aus Homologenverteilungen bestehen. Die Mischungsverhältnisse können mit jeder Charge leicht variieren. Technische C_iE_j weisen neben einer schmalen Tensidverteilung in i (C-Kettenlänge) eine breite polydisperse Verteilung in j (Anzahl der Ethoxigruppen) auf.

Tab. 5: Verwendete, nichtionische Tenside mit technischem Reinheitsgrad.

Name	Abk.	C_iE_j	Hersteller	Anmerkung
TEGO Alkanol L4	L4	$C_{12}E_4$	Goldschmidt	
Dehydol®LS4	LS4	$C_{12}E_4$	Henkel	
Lutensol®XL300	XL300	$C_{10}E_3$	BASF	C_{10} -Fettalkoholethoxylat
Lutensol®XL500	XL500	$C_{10}E_5$	BASF	"
Lutensol®XL700	XL700	$C_{10}E_7$	BASF	"
Lutensol®XL80	XL80	$C_{10}E_8$	BASF	"
Lutensol®TO3	TO3	$C_{13}E_3$	BASF	C_{13} -Oxoalkoholethoxilat
Lutensol®TO5	TO5	$C_{13}E_5$	BASF	"
Lutensol®TO6	TO6	$C_{13}E_6$	BASF	"
TEGO Glucosid 810	Gl8/10	$C_{8-10}G_1$	Goldschmidt	APG
TEGO Glucosid 1216	Gl12/16	$C_{12-16}G_1$	Goldschmidt	APG (50% Wirkstoff)
TEGO SMO	SMO	$C_{18}S_1$	Goldschmidt	Sorbitanmonooleat

Zuckertenside

APG's sind Glucotenside (C_iG_j) mit ungefähr einer Glucosegruppe (G_1) und einem C_i -Schwanz mit schmaler Verteilung in i . Das Zuckertensid Gl12/16 von Goldschmidt besteht zudem nur zu 50 % aus dem Wirkstoff. Bei dem Rest handelt es sich um H_2O .

z.B. $C_{12}G_1$:

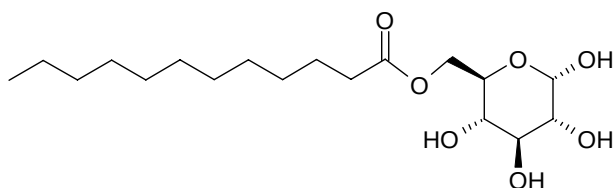


Abb. 86: Strukturformel eines Glucotensids.

Eine weitere Klasse von Zuckertensiden stellen die Sorbitanester (C_iS_j) mit einer oder mehreren Sorbitangruppen (S_j) und einem C_i -Schwanz mit schmaler Verteilung in i dar. So wurde das Sorbitanmonooleat (SMO) auf Basis von Ölsäure verwendet, dessen C_{18} -Alkankette eine Doppelbindung zwischen dem 9. und 10. C-Atom besitzt.

z.B. Sorbitanmonooleat :

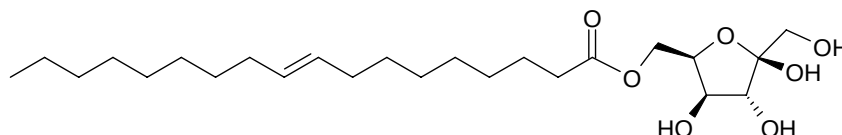


Abb. 87: Strukturformel von SMO.

Ionische Amphiphile :

Auch ionische Tenside wurden sowohl mit reinem als auch mit technischem Reinheitsgrad eingesetzt. Technische ionische Tenside bestehen ähnlich wie nichtionische Tenside aus Mischungen und beinhalten teilweise Wasseranteile und Restsalze.

AOT

Das Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (AOT) ist ein doppelschwänziges, anionisches Tensid mit einer schwefelhaltigen Sulfatgruppe. Dieses Molekül tendiert mit zunehmender Temperatur zur Abspaltung eines Tensidbeins und ist somit chemisch instabil. Der weiße, leicht hygroskopische Feststoff wurde von verschiedenen Anbietern wie Fluka und Riedel-DeHän verwendet. Dabei änderte sich die Zusammensetzung auch bei der Reinform von Hersteller zu Hersteller mit unterschiedlichen Wasseranteilen und Begleitstoffen, wie es schon durch die Bandbreite der Konsistenz verschiedener AOT's von pulvrig über zähgelartig bis hin zu schaumartig angedeutet wurde. Als technische Variante stand das flüssige Lutensit® ABO von der BASF zur Verfügung. In diesem waren 60 % AOT in 40 % Wasser gelöst.

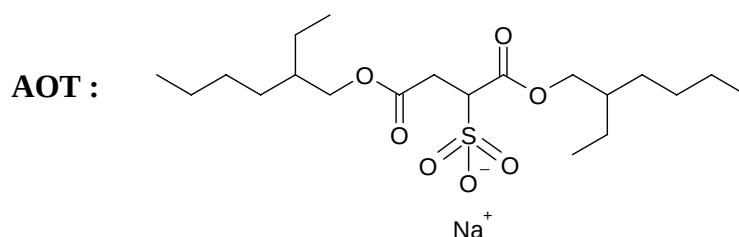


Abb. 88: Strukturformel des ionischen Tensids Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (AOT).

D_i DAC

Die kationischen D_iDAC-Tenside besitzen ebenfalls zwei C_i-Tensidschwänze (D_i steht für di), welche über eine dimethylierte (D) Ammonium-Kopfgruppe (A) verbunden sind. Als Gegenion fungiert das Chlorid (C). Aus dieser Tensidklasse wurde das di-Dodecyl-di-Methylammoniumchlorid (D₁₂DAC) in seiner Reinform eingesetzt.

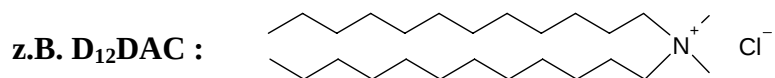


Abb. 89: Strukturformel eines kationischen Tensids.

Ammoniumoleat

Das anionische Tensid Ammoniumoleat wird durch Neutralisation von Ölsäure mit Ammoniak hergestellt. Wird mit NaOH neutralisiert, entsteht Natriumoleat. Die Ölsäure wird aus pflanzlichen oder tierischen Fetten, also aus Triglyceriden durch Spaltung gewonnen und basiert so auf nachwachsenden Rohstoffen. Sie setzt sich aus einer einfach ungesättigten C₁₈-Kette mit einer Doppelbindung zwischen dem 9. und 10. C-Atom und einer endständigen Carbonsäure-Kopfgruppe zusammen. In der Reinform ist Ölsäure nur unter hohem Aufwand erhältlich, so dass die verwendete "Ölsäure reinst" nur zu 60 % aus dieser besteht. Der Rest setzt sich aus gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren mit einer breiten C_i-Kettenverteilung um $i = 18$ zusammen. Die Anteile der einzelnen Komponenten dieses Naturproduktes unterliegen biologischen Schwankungen. In dieser Arbeit wurde das Ammoniumoleat aus der Ölsäure (reinst) und aus dem technischen Edenor hergestellt.

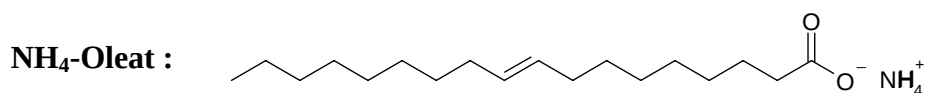
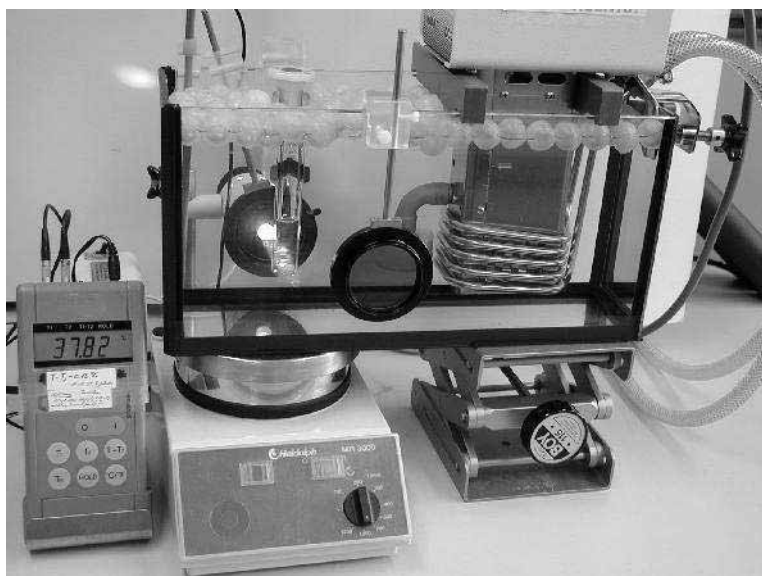


Abb. 90: Strukturformel des anionischen Ammoniumoleates.

6.2.2 Bestimmung des Phasenverhaltens

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens komplexer Fluide wurden die einzelnen Komponenten, Wasser, Öl, Tenside und Salz in einheitlichen Probenröhrchen mit einem Teflon ummantelten Rührfisch und Kunststoffdeckel auf ± 0.001 g genau eingewogen. Bei Mehrkomponentensystemen wurden gegebenenfalls konzentrierte Tensid-Öl-Lösungen und wässrige Salzlösungen mit jeweils konstanten Zusammensetzungen vorgemischt. Die Gesamteinwaagen der Proben hatten eine Größenordnung von ca. 2 bis 8 g. Vor Beginn der Messungen wurden die Komponenten gut durchgemischt und, falls notwendig, aufgelöst.

Abb. 91: Aquarium mit Thermostat, Magnetrührer, digitalem Thermometer und Polarisationsfiltern zur optischen Bestimmung des Phasenverhaltens der Probe, welche sich in dem eingehängten Probenröhrchen befindet.



Zur Messung wurde ein Aquarium, wie es in Abb. 91 gezeigt ist, mit einem Thermostat, einem Magnetrührer und einem digitalen Thermometer ausgestattet, mit entionisiertem Wasser befüllt und auf die gewünschte Temperatur mit einer Genauigkeit von ± 0.01 K temperiert. Tiefe Temperaturen konnten mit Hilfe eines Kryostaten erzielt werden. Zur besseren Wärmeisolation schwammen auf der Wasseroberfläche Kunststoffkugeln. Bei Temperaturkonstanz wurde die eingehängte Probe solange gerührt, bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hatte, so dass sich nach Abstellen des Magnetrührers die Phasen auftrennten. Anschließend wurde die Anzahl und der Typ der Phasen optisch ermittelt, wobei die Phasen $\underline{2}$, 1, $\bar{2}$ und 3 im Durchlicht erkennbar waren. Zur Ermittlung von anisotropen Phasen wie L_α wurden gekreuzte Polarisationsfilter eingesetzt, mit welchen auch die Strömungsdoppelbrechung bei Scherung der Probe durch Rühren beobachtet werden konnte. Gleichzeitig wurden mögliche Unterschiede der Viskosität und verschiedenstarke Lichtstreuungen beobachtet. Nach Bestimmung des Phasenzustandes wurde die Temperatur verändert und erneut, wie oben beschrieben, gemessen. Um die Phasengrenzen zu bestimmen, wurde die Phasengrenzlinie so weit wie möglich durch Schachtelung eingegrenzt. Dabei wurde bei Systemen mit reinen Komponenten eine Genauigkeit von $\Delta T = \pm 0.05$ bis 0.1 K angestrebt. Mit technischen Komponenten konnten systemabhängige Genauigkeiten von $\Delta T = \pm 0.25$ bis 1 K erreicht werden. Waren alle Phasengrenzen bei der jeweiligen Zusammensetzung ausgemessen, wurde die Probe mit Wasser und Öl verdünnt, oder gegebenenfalls mit neuem Tensid versetzt, um weitere Messpunkte zu bestimmen. Befanden sich in den Proben Stoffe mit chemischen Instabilitäten, wurden für jede Zusammensetzung neue Proben angesetzt. Im Falle starker thermischer Instabilitäten einzelner Substanzen wurden die unteren Phasengrenzen zuerst ausgemessen. In diesen Fällen konnte die Temperaturungenauigkeit der Lage der oberen Phasengrenzen auf bis zu $\Delta T = \pm 1.0$ bis 2.5 K ansteigen. Zur Bestimmung von X-Punkten wurden die Phasengrenzen von mindestens drei

bis vier Zusammensetzungen im Einphasengebiet ermittelt. Dabei war zu beachten, dass Messwerte in unmittelbarer Nähe zum X-Punkt aufgrund thermischer Fluktuationen des Thermostats nur fehlerhaft bestimmbar waren. Die Phasengrenzen der Dreiphasengebiete wurden aufgrund des hohen Zeitaufwandes nicht ausgemessen. Das Dreiphasengebiet wurde jedoch für eine Zusammensetzung durch Absetzen bei einer Temperatur nachgewiesen. Nach Auftragung der Messpunkte in ein T - γ -Diagramm bei konstantem α bzw. ϕ wurden diese extrapoliert. Der Kreuzungspunkt der Phasengrenzen $\underline{2} \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow \bar{2}$ definierte den jeweiligen X-Punkt, welcher für Systeme mit technischen Komponenten einen Fehler von $\Delta \tilde{\gamma} = \pm 0.001$ bis 0.01 und von $\Delta \tilde{T} = \pm 0.1$ bis 2.5 K aufweisen konnte. Bei temperaturinvarianten Systemen mit steilen Phasengrenzen konnte dieser sogar bis zu $\Delta \tilde{T} = \pm 10$ K betragen. Mit T - ε -Schnitten wurde das Phasenverhalten in Abhängigkeit des Salzgehaltes ε und der Temperatur unter Konstanthaltung aller anderen Zusammensetzungsparameter durch Titration des Salzes als Feststoff oder als wässrige Lösung bestimmt. Dabei wurde die geringfügige Änderung des Öl-zu-Wasser-Verhältnisses α vernachlässigt. Aufgrund von Instabilitäten einzelner Komponenten und zur Vermeidung von Abweichungen in α wurden auch hierbei gegebenenfalls für jede Salzkonzentration neue Proben angesetzt. Wenn erforderlich, wurde das Phasenverhalten bei der Salzkonzentration in einem T - γ -Schnitt untersucht, bei der das Einphasengebiet im gewünschten Temperaturbereich lag.

Schnell-Titrationsen

Um einen schnellen Überblick über das Phasenverhalten von komplexen Mikroemulsionssystemen in Abhängigkeit der Salzkonzentration zu gewinnen, wurden so genannte Schnell-Titrationsen durchgeführt. Dazu wurde eine Probe zunächst ohne Salz angesetzt und in einem Aquarium bei einer gewählten Temperatur von 60°C oder 40°C gerührt. Dabei wurden nacheinander kleine Mengen an konzentrierter Salzlösung abgewogen, hinzugegeben und jeweils die Veränderung des Phasenverhaltens sowohl unter Rühren als auch nach Abstellen des Rührers beobachtet. Vor der nächsten Salzzugabe wurde die Probe in weitere Aquarien überführt, die zwischen 0°C und 80°C in 10 oder 20 K-Abständen temperiert waren. So sollte abgeschätzt werden, bei welchem Salzgehalt temperaturunempfindliche Einphasengebiete auftraten. Eine Schwierigkeit dieses Verfahrens bestand in der verzögerten Phasenumwandlungskinetik, so dass diese Messungen lediglich ungefähre Anhaltspunkte über die Lage der Einphasengebiete ergaben. Nach diesen Schnell-Titrationsen folgten reguläre Salz-Titrationsen an ausgewählten Systemen, um das Phasenverhalten genau zu bestimmen.

6.2.3 Motorenprüfstandsmessungen

Im Folgenden werden die Anfertigung großer Mengen von Mikroemulsionen sowie die verwendeten Motoren und Messtechnik an den einzelnen Orten beschrieben.

Große Ansätze

Zur Durchführung der Prüfstandsmessungen waren meistens 20 bis 40 Kg von jeder Mikroemulsion notwendig. Die Anfertigung solcher Mengen erforderte eine andere Methode als die im Labor für kleine Volumina zur Untersuchung des Phasenverhaltens übliche. So wurde diese in einem verschließbaren 60-Liter-Kunststoff-Fass angesetzt, dessen Deckel eine Bohrung besaß, durch die ein handelsüblicher starker Farbmisch-Quirl als Rührer in das Fassinnere ragte. In diesem wurden die einzelnen Komponenten nacheinander hinzu gegeben und mehrere Minuten bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes gerührt. Vor Abfüllung in Kanister wurde mit einer kleinen Menge in einem Reagenzglas das Phasenverhalten überprüft.

Prüfstandsmessung in Duisburg

Am Institut für Verbrennung und Gasdynamik an der Universität Duisburg-Essen stand ein unempfindlicher, ca. 25 Jahre alter, Hatz-Dieselmotor zur Verfügung. Dieser unempfindliche Motor war ursprünglich zum Einsatz in Rasenmähern bestimmt. Die Lasten wurden mit Hilfe einer Wirbelstrombremse eingestellt und der Kraftstoffverbrauch wurde mit einer Kraftstoffwaage gemessen. Im Abgasstrom wurden neben den Abgastemperaturen die Emissionen von CO, HC und NO, stellvertretend für NO_x in ppm gemessen und die Konzentrationen von O₂ und CO₂ in Prozent bestimmt. Der Ruß-Ausstoß wurde mit zwei verschiedenen Methoden untersucht. Zum einen wurde die Filter-Smoke-Number (FSN), also die relativen Grauwerte des messbaren Rußes ermittelt. Zum anderen wurde die Partikelgrößenverteilung mit Hilfe eines differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA), also der so genannte Mobilitätsdurchmesser der Partikel gemessen. Dabei umfasste jeder Detektions-Kanal einen Bereich von 20 nm. Da es sich bei der Messtechnik um eine ältere Ausführung handelte [69], waren nicht die absoluten Messwerte sondern die relativen Unterschiede zwischen Test- und Referenzkraftstoff die maßgeblichen Messgrößen. Als Referenzkraftstoff wurde wie in der Mikroemulsion Aral-Diesel verwendet.

Prüfstandsmessung bei I.S.P. in Salzbergen

I.S.P. ist ein renommiertes Unternehmen, welches im Auftrag Großer Unternehmen z.B. aus der Automobil-Branche Rollen- und Motoren-Prüfstandsmessungen durchführt. Bei beiden Messreihen wurde in Salzbergen jeweils an demselben Motorenprüfstand ein moderner VW-TDI-Motor mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem verwendet. Der Kraftstoff wurde aus einem separaten Kanister entnommen, der außerhalb der Prüfstandsbox bei Raumtemperatur auf einer Waage stand. So wurde die Menge des Kraftstoffes zur Bestimmung des Verbrauches gewogen, welche zum Motor geführt wurde. Der Rücklauf, der Temperaturen von bis zu 95°C

erreichen konnte, wurde wieder in diesen Kanister zurückgeführt. Bei I.S.P. stand ein Labor zur Verfügung, so dass von jeder verwendeten Mikroemulsion ca. 20 Liter vor Ort angefertigt werden konnten. Als Referenzkraftstoff wurde VD 100-Diesel eingesetzt. Mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik wurden die Abgastemperaturen, die FSN-Werte des Ruß-Ausstoßes und NO_x im Abgasstrom jeweils in Werkstattqualität, also mit größeren Ungenauigkeiten gemessen.

Prüfstandsmessungen in Trier

Am Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier wurden umfangreiche Untersuchungen an einem Abgasturbolader-aufgeladenen LKW-Dieselmotor der Firma Deutz-Motorentechnik mit der Typbezeichnung BF4M1012C durchgeführt. Der Motor war mit einem PLD-System (Pumpe-Leitung-Düse) ausgestattet und besaß 4 Zylinder. Er hatte eine effektive Leistung von 82 KW und einen Hubraum von 3200 cm^3 . Die Lasten wurden mit einer Wirbelstrombremse geregelt. Der Treibstoffverbrauch wurde mit einer Kraftstoffwaage ermittelt. Zur Messung der NO_x -Emissionen in ppm im Abgasstrom stand eine AMA 4000 (AVL/Pierburg) zur Verfügung. Mit einem Smokemeter AVL 439s wurde die FSN als Maß für die Ruß-Belastung gemessen. Mit diesem Motor wurden auch Untersuchungen mit 20 %-iger Abgasrückführung durchgeführt. Für die Beschleunigungsversuche kam ein 191 KW MAN-Motor mit 5 Zylinder und 10.000 cm^3 Hubraum zum Einsatz, der eine maximale Drehzahl von $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ und ein maximales Drehmoment von $M = 1050 \text{ Nm}$ besaß. Dieser Motor wird in Bussen und Nutzfahrzeugen eingebaut. In diesem Versuch wurde der Motor sowohl mit ein- als auch mit ausgeschaltete elektronische Einspritzmengenbegrenzung betrieben. Dabei wurde als Maß für die Ruß-Emissionen die Abgastrübung mit einem Opazimeter aufgenommen. Die hier verwendete Analytik lieferte sehr genaue Messwerte. Als Referenzkraftstoff wurde Aral-Diesel verwendet.

Prüfstandsmessungen in Gütersloh

In Gütersloh erzeugte ein fest installierter Test-Diesel-Motor eine Leistung von 5 kWh, die als Strom in das Netz eingespeist und somit mit einem exakten Stromzähler gemessen wurde. Dieser Motor konnte nur mit einer Laststufe und im Leerlauf betrieben und mit Kraftstoff aus externen Tanks versorgt werden. So wurde ein Kraftstoffbehälter auf einer elektronischen Waage fixiert, in welchen auch der Rücklauf mit einer Temperatur von über 60°C zurückgeführt wurde. Neben dem Kraftstoffverbrauch wurde auch die Schadstoffentwicklung mit einer einfachen Analytik und großen Messfehlern beobachtet. Die Werte für NO_x wurden im Abgasstrom ermittelt. Zur Ruß-Bestimmung wurde eine definierte Abgasmenge durch ein Filterpapier geleitet. Durch Abgleich mit einer Grauwerte-Tabelle wurde die Rußbelastung ermittelt.

6.3 Tabellen

Tab. 6.1: Erster Verbrennungsversuch in Duisburg (Rahmendaten, Energieverbrauch und Temperaturen)

Rahmendaten				Energie - Verbrauch				Temperaturen	
<i>M</i>	<i>n</i>	<i>P</i>	Kraftstoff	Verbrauch		Wirkungs- grad η	Einspritz- Menge	T_{Abgas}	T_{Luft}
Nm	1/min	kW		kg/h	g/kWh	%	mg	°C	°C
14.0	1500	2.20	Diesel	0.752	342	24.6	16.711	551	22
			ME	0.900	409	20.6	20.000	456	22
			ohne H ₂ O	0.744	338	24.9	16.540		
9.6	1500	1.51	Diesel	0.498	330	25.5	11.067	374	22
			ME	0.600	398	21.1	13.333	330	22
			ohne H ₂ O	0.496	329	25.6	11.027		

Tab. 6.2 : Erster Verbrennungsversuch in Duisburg (Emissionswerte)

<i>M</i>	Kraftstoff	NO	CO	CH	Ruß	CO ₂	O ₂
Nm		ppm	ppm	ppm	FSN	%	%
14.0	Diesel	1160	6005.0	144	1.9	9.4	6.7
	ME	1040	5097.0	190	1.2	8.4	8.5
9.6	Diesel	1240	2400.0	115	1.75	6.4	12.1
	ME	920	1650.0	149	1.2	6.5	13.5

Tab. 7.1 : Verwendete Mikroemulsionen bei der Firma ISP (erste Messreihe)

Mikroemulsions-System H ₂ O/(NH ₄) ₂ CO ₃ – Diesel (VD 100) – Lutensol®TO5/AOT				
Sample	α	δ	ϵ	γ
1	0.900	0.300	0.040	0.100
2	0.800	0.300	0.040	0.100
3	0.700	0.300	0.033	0.100
4	0.600	0.300	0.025	0.100

Tab. 7.2 : Verwendete Mikroemulsionen bei der Firma ISP (zweite Messreihe)

Mikroemulsions-System H ₂ O/(NH ₄) ₂ CO ₃ – Diesel (VD 100) – Lutensol®TO5/Lutensit® ABO				
Sample	α	δ	ϵ	γ
1	0.900	0.335	0.040	0.130
2	0.950	0.335	-	0.130
3	0.967	0.335	-	0.130
4	0.975	0.335	-	0.100
5	Nur Diesel + Lutensol®TO5			0.099

Tab. 7.3a : Messergebnisse bei der Firma ISP (ISP 1: erste Messreihe; ISP 2: zweite Messreihe)

Messung	W_A	MVEG	Verbrauch	T_{Abgas} °C		
				VL1	VL2	Tl
		g	kg/h			
Diesel	0	797	4.60	544	632	309
DK+ TO5	0	829	4.93	525	589	307
ISP 2	0.0225	842	5.30	522	562	308
ISP 2	0.0287	817	5.10	519	587	309
ISP 2	0.0435	834	4.63	500	565	302
ISP 2	0.0870			468		302
ISP 1	0.0900	818	5.10	495	574	301
ISP 1	0.1800		6.15	417		281
ISP 1	0.2700	1016	6.70	415	459	284
ISP 1	0.3600		7.70	339	408	252

Tab. 7.3b : Messergebnisse bei der Firma ISP (ISP 1: erste Messreihe; ISP 2: zweite Messreihe)

Messung	W_A g/kWh	NO_x [ppm]			FSN		
		VL1	VL2	Tl	VL1	VL2	Tl
Diesel	0	1195	1203	258	1.93	2.07	0.23
DK+ TO5	0	1267	1213	274		1.43	0.27
ISP 2	0.0225	1280	1203	265	0.80		0.10
ISP 2	0.0287	1229	1168	258	0.80	0.60	0.07
ISP 2	0.0435	1291	1131	262	0.40		0.07
ISP 2	0.0870	1222		244			0.10
ISP 1	0.0900	1220	1142	253	0.30	0.40	0.10
ISP 1	0.1800	1010		227	0.00		0.10
ISP 1	0.2700	1030	813	229	0.00	0.05	0.03
ISP 1	0.3600	701	598	194	0.05	0.00	0.00

Tab. 8.1 : Verwendete Mikroemulsionen der umfangreichen Messprüfstands-Untersuchungen in der FH Trier.

Mikroemulsions-System H₂O/NH₄Ac – Diesel (Aral) – Lutensol®TO5/NH₄-Oleat				
Sample	α	δ	ϵ	γ
1	0.900	0.650	0.060	0.100
2	0.800	0.450	0.055	0.100
3	0.700	0.500	0.030	0.100
4	0.600	0.500	0.030	0.100
5	0.500	0.700	0.016	0.090

Tab. 8.2 : Messergebnisse der ersten Verbrennungsversuchs-Reihe in Trier

Diesel				$\alpha = 0.80$			
<i>M</i>	<i>b_e</i>	NO_x	FSN	<i>M</i>	<i>b_e</i>	NO_x	FSN
Nm	g/kWh	ppm		Nm	g/kWh	ppm	
<i>n</i> = 1500 min⁻¹				<i>n</i> = 1500 min⁻¹			
75	221.3	448.3	0.32	75	214.0	363.0	0.09
150	196.7	771.3	0.69	150	185.3	624.0	0.21
200	189.3	999.0	0.85	200	178.8	798.0	0.20
275	185.4	1190.0	1.15	275	181.2	943.0	0.32
393	191.3	1278.7	2.52	316	187.0	1010.0	0.59
<i>n</i> = 1800 min⁻¹				<i>n</i> = 1800 min⁻¹			
75	239.3	343.7	0.36	75	238.6	322.2	0.09
150	202.1	611.0	0.57	150	200.1	500.8	0.13
200	192.7	791.6	0.87	200	194.3	646.6	0.13
275	188.9	972.2	0.98	275	193.5	798.2	0.20
393	190.6	1091.4	1.56	330	194.7	854.0	0.31
<i>n</i> = 2200 min⁻¹				<i>n</i> = 2200 min⁻¹			
75	261.4	324.7	0.36	75	274.7	269.0	0.05
150	211.7	484.6	0.65	150	218.9	386.0	0.10
200	203.7	589.9	1.03	200	208.3	480.0	0.15
275	197.6	725.1	1.16	275		573.0	0.28
352	202.0	810.0	1.58				

Tab. 8.3a : Messergebnisse der systematischen Verbrennungsversuchs-Reihe in Trier

$n = 1500 \text{ min}^{-1}$				$n = 1800 \text{ min}^{-1}$			
M Nm	b_e g/kWh	NO_x ppm	FSN	M Nm	b_e g/kWh	NO_x ppm	FSN
Diesel				Diesel			
75	264.3	466.6	0.12	75	243.9	413.6	0.16
150	202.1	729.7	0.38	150	195.2	612.8	0.41
200	192.1	928.6	0.58	200	195.3	763.4	0.58
275	192.4	1052.8	0.81	275	188.8	952.8	0.66
400	188.4	1270.3	1.33	393	189.0	1073.0	1.16
$\alpha = 0.90$				$\alpha = 0.90$			
75	261.6	455.9	0.12	75	265.8	342.8	0.13
150	226.1	687.9	0.25	150	217.6	560.3	0.25
200	210.6	829.0	0.22	200	208.7	691.4	0.33
275	208.7	988.2	0.41	275	207.2	893.0	0.44
372	211.8	1038.0	0.88	364	208.2	986.1	0.79
$\alpha = 0.80$				$\alpha = 0.80$			
75	296.7	260.2	0.07	75	306.4	343.7	0.07
150	241.9	507.0	0.14	150	252.0	474.7	0.09
200	232.4	661.5	0.09	200	237.7	596.6	0.10
275	226.5	844.9	0.16	275	236.8	797.6	0.14
315	228.5	858.9	0.25	331	235.6	825.1	0.38
$\alpha = 0.70$				$\alpha = 0.70$			
75	320.0	228.7	0.03	75	353.8	334.5	0.04
115	284.8	389.4	0.05	115	301.1	441.9	0.04
150	273.7	482.0	0.04	150	289.8	464.8	0.03
200	265.0	705.8	0.03	200	267.1	565.0	0.03
255	250.8	878.9	0.06	282	263.3	667.2	0.05
$\alpha = 0.60$				$\alpha = 0.60$			
75	354.7	233.1	0.04	75	398.2	217.7	0.01
115	313.8	382.0	0.05	115	339.6	331.0	0.03
150	295.7	485.0	0.03	150	314.2	400.3	0.01
200	292.5	643.8	0.01	196	305.4	316.1	0.00
209	293.3	655.9	0.01				
$\alpha = 0.50$				$\alpha = 0.50$			
75	410.3	160.7	0.03	75	541.4	158.1	0.06
115	367.7	309.2	0.08	115	418.0	263.1	0.02
150	357.2	507.3	0.10	130	404.9	343.7	0.02
180	352.5	576.5	0.04	150	384.4	406.9	0.02

Tab. 8.3b : Messergebnisse der systematischen Verbrennungsversuchs-Reihe in Trier

$n = 2100 \text{ min}^{-1}$				$n = 2400 \text{ min}^{-1}$			
M Nm	b_e g/kWh	NO_x ppm	FSN	M Nm	b_e g/kWh	NO_x ppm	FSN
Diesel				Diesel			
75	257.6	341.0	0.21	75	275.8	308.5	0.26
150	212.1	516.2	0.50	150	221.6	447.6	0.62
200	199.3	615.7	0.80	200	211.3	524.5	0.83
275	193.8	750.4	0.88	275	204.3	647.7	0.96
369	195.6	840.4	1.13	334	206.8	714.7	1.43
$\alpha = 0.90$				$\alpha = 0.90$			
75	278.8	351.2	0.10	75	311.3	272.7	0.10
150	229.8	468.0	0.26	150	250.0	360.9	0.21
200	220.8	565.2	0.41	200	234.0	483.3	0.37
275	216.3	715.4	0.51	275	230.3	606.4	0.56
333	217.7	780.0	0.76	304	231.9	643.6	0.72
$\alpha = 0.80$				$\alpha = 0.80$			
75	317.1	309.8	0.06	75	348.7	239.9	0.03
150	258.8	431.9	0.12	150	276.3	312.8	0.11
200	248.7	510.6	0.15	200	263.0	397.9	0.16
275	244.1	635.0	0.21	280	255.7	408.1	0.27
306	243.6	643.4	0.26				
$\alpha = 0.70$				$\alpha = 0.70$			
75	383.4	215.0	0.01	75	413.4	198.1	0.01
115	319.9	335.3	0.03	115	339.3	285.8	0.02
150	297.1	375.0	0.03	150	316.8	307.4	0.02
200	283.3	444.2	0.03	200	300.9	351.2	0.05
250	278.8	458.8	0.08	224	294.4	361.9	0.06
$\alpha = 0.60$				$\alpha = 0.60$			
75	459.6	193.1	0.02	75	503.7	147.5	0.03
115	362.4	316.2	0.02	115	396.3	243.3	0.01
150	330.2	354.5	0.00	150	346.6	282.3	0.01
178	321.1	400.4	0.00	162	341.4	278.9	0.01

Tab. 8.4: Messergebnisse der systematischen Verbrennungsversuchs-Reihe in Trier (mit 20 % AGR)

$n = 1500 \text{ min}^{-1}$ (+ 20% AGR)				$n = 1800 \text{ min}^{-1}$ (+ 20% AGR)			
M	b_e	NO_x	FSN	M	b_e	NO_x	FSN
Nm	g/kWh	ppm		Nm	g/kWh	ppm	
Diesel				Diesel			
75	239.7	370.3	0.12	75	241.3	264.7	0.18
150	206.7	540.2	0.56	150	207.1	444.9	0.61
200	194.3	518.8	1.81	200	197.1	484.4	1.74
$\alpha = 0.90$				$\alpha = 0.90$			
75	269.5	310.8	0.08	75	281.0	260.8	0.09
150	231.6	490.5	0.22	150	230.2	400.4	0.21
200	217.4	446.0	0.57	200	221.7	404.9	0.67
$\alpha = 0.80$				$\alpha = 0.80$			
75	293.5	260.0	0.03	75	295.6	262.3	0.07
150	248.6	475.3	0.12	150	246.5	398.0	0.17
200	240.8	498.9	0.21	200	245.6	458.9	0.28
$\alpha = 0.70$				$\alpha = 0.70$			
75	299.8	235.5	0.02	75	349.0	207.1	0.01
150	273.0	427.6	0.05	150	282.0	351.7	0.03
200	267.3	440.1	0.09	200	276.4	354.7	0.06
$\alpha = 0.60$				$\alpha = 0.60$			
75	393.1	109.9	0.02	75	432.8	108.8	0.03
115	339.0	271.9	0.09	115	349.1	230.9	0.03
150	314.8	396.3	0.07	150	324.0	324.0	0.02

$n = 2100 \text{ min}^{-1}$ (+ 20% AGR)				$n = 2400 \text{ min}^{-1}$ (+ 20% AGR)			
M	b_e	NO_x	FSN	M	b_e	NO_x	FSN
Nm	g/kWh	ppm		Nm	g/kWh	ppm	
Diesel				Diesel			
75	254.3	230.5	0.18	75	349.2	178.5	0.01
150	211.3	333.1	0.94	150	222.2	238.2	1.57
200	206.3	391.3	2.42	200	218.3	271.6	3.07
$\alpha = 0.90$				$\alpha = 0.90$			
75	291.0	210.5	0.09	75	304.6	193.3	0.10
150	237.4	302.8	0.36	150	249.6	257.4	0.58
200	233.3	359.5	1.13	200	243.1	294.4	1.71
$\alpha = 0.80$				$\alpha = 0.80$			
75	316.7	223.8	0.03	75	332.6	218.2	0.04
150	257.7	306.1	0.13	150	276.3	258.8	0.25
200	252.9	363.0	0.50	200	268.4	313.6	0.75
$\alpha = 0.70$				$\alpha = 0.70$			
75	376.1	151.6	0.01	75	406.4	147.6	0.02
150	297.6	265.0	0.03	150	316.1	247.2	0.07
196	288.8	308.1	0.13	179	307.3	262.9	0.13
$\alpha = 0.60$				$\alpha = 0.60$			
75	510.4	112.7	0.07	75	549.5	127.3	0.07
115	379.0	218.7	0.03	115	397.4	212.9	0.01
150	338.4	264.5	0.01	150	362.8	253.6	0.01

Tab. 9.1 : Verwendete Mikroemulsionen bei der Firma Gfe mbH in Gütersloh (Diesel-Messreihe)

Mikroemulsions-System H₂O/NH₄Ac – Diesel (Aral) – Lutensol[®]TO5/NH₄-Oleat				
Sample	α	δ	ϵ	γ
1	0.900	0.650	-	0.100
2	0.800	0.650	-	0.100

Tab. 9.2 : Verwendete Mikroemulsionen bei der Firma Gfe mbH in Gütersloh (Bio-Par-Messreihe)

Mikroemulsions-System H₂O/NH₄Ac – Diesel (Aral) – Lutensol[®]TO5/NH₄-Oleat				
Sample	α	δ	ϵ	γ
1	0.900	0.650	0.025	0.100
2	0.800	0.650	0.015	0.100
3	0.600	0.650	0.008	0.117

Tab. 9.3 : Messergebnisse Firma Gfe mbH in Gütersloh

W_A	b_e	NO_x	Grauwerte - Skala	
	g/kWh	ppm	mit Last	ohne Last
Diesel-Messreihe				
0.000	229	293	11.0	7.0
0.088	198	265	9.0	6.0
0.177	217	265	8.0	4.0
BTL-Messreihe				
0.000	217	241	11.0	7.0
0.088	197	262	8.0	4.5
0.177	228	259	7.5	3.0

6.4 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

α	Massenverhältnis von Öl zu Wasser und Öl
A	hydrophile (wässrige) Komponente
a	hydrophile (wässrige) Phase
AGR	Abgas-Rückführung
Aus	Abgas-Untersuchung (TÜV)
β	Massenverhältnis eines Ölbestandteiles zum Gesamtöl
B	hydrophobe (öhlaltige) Komponente
B	Spalding-Transfer-Zahl
b	hydrophobe (öhlaltige) Phase
B_k	Öl mit der Kohlenstoffkettenlänge k
b_e	spezifischer Kraftstoffverbrauch (Gesamtmasse)
$b_{e(H_2O)}$	spezifischer Kraftstoffverbrauch (ohne Wasser)
$b_{e,\text{Äquivalent}}$	spezifischer Äquivalent-Kraftstoffverbrauch (auf Brennwert bezogen)
BHKW	Blockheizkraftwerk
BTL	Biogas To Liquid
γ	Tensidmassenbruch
$\tilde{\gamma}$	Tensidmassenbruch am X-Punkt
$\gamma_{C, \text{mon}(A)}$	monomere Löslichkeit von Tensid in Wasser (A)
$\gamma_{C, \text{mon}(B)}$	monomere Löslichkeit von Tensid in Öl (B)
C	amphiphile (Tensid-)Komponente
c	mittlere (bikontinuierliche) Phase
$c_{p,g}$	spezifische Wärmekapazität in der Gasphase
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
cp_α	kritischer Punkt des Systems H_2O – Tensid
cp_β	kritischer Punkt des Systems Öl – Tensid
δ	Massenverhältnis einer Tensidkomponente in der Tensidmischung
ΔH	Enthalpieänderung
$\Delta H_{\text{comb.}}$	Verbrennungsenthalpie
$\Delta H_{\text{verd.}}$	Verdampfungsenthalpie
ΔS	Entropieänderung
D	ionische Tensidkomponente / Cotensidkomponente
d	Tröpfchenradius
DK	Diesel-Kraftstoff
DMA	Differentieller - Mobilitäts – Analysator
D_p	Partikelgröße (mobilitätsermittelt)
ε	Massenanteil von Salz (ionogenen Bestandteilen) in der wässrigen Komponente

E	wasserlösliche ionogene Komponenten (Salze)
ECE	innerörtlicher Teilzyklus des MVEG
EUDC	Überland-Teilzyklus des MVEG
ϕ	Volumenverhältnis von Öl zu Wasser und Öl
$\phi_{c,i}$	Volumenbruch des Tensids der internen Grenzfläche zur Gesamtprobe
F	wasserlösliche nichtionogene Komponenten (Ethanol, Glycerin, Zucker)
F	Bezugsfläche
FFDI	Freeze Fracture Direct Imaging
FSN	Filter Smoke Number
GTL	Gas To Liquid
η	Wirkungsgrad
H	hexagonale Phase
H	Heizwert
H_o	obere Heizwert
H_u	untere Heizwert
HC	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe
HM	Haltermann-Diesel
I	kubische Phase
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
J_q	Wärmefluß, Wärmestromdichte
k	<i>Boltzmann</i> -Konstante
k_i	Geschwindigkeitskonstante der (Teil-) Reaktion i
λ	Sauerstoff (Luft) - Kraftstoff - Verhältnis
λ_g	Wärmeleitkoeffizient
$\lambda_{v,Ox.}$	stöchiometrisches Oxidationsmittel / Brennstoff - Massenverhältnis
L_α	lamellare Phase
LMUNV	Landesministerium für Umwelt-, Natur- und Verbraucherschutz (NRW)
M	Last
m'	Verdampfungsgeschwindigkeit
m_i	Masse der Komponente i
M_i	Molmasse des Moleküls i
m_k	Masse an verbrauchten Kraftstoff
ME	Mikroemulsion
MVEG	genormter europäischer Standard – Fahrzyklus
n	Drehzahl
n_g	Gasteilchenanzahl
ω	Winkelgeschwindigkeit
o/w	Öl in Wasser (Mikro-) Emulsion
P	Leistung

p	Druck
p_i	innerer Mitteldruck
p_e	effektive Mitteldruck
PAK	polizyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PIT	Phaseninversionstemperatur
PLD	Pumpe-Leitung-Düse (Einspritzsystem)
PM	Particulate Matter (Partikel)
PM _{2.5}	Particulate Matter (Partikel) < 2.5 µm
PM ₁₀	Particulate Matter (Partikel) < 10 µm
ppm	parts per million
Q	Wärmemenge
R	Gaskonstante
ρ	Dichte
RME	Rapssäuremethylester
σ	Grenzflächenspannung
σ_{AB}	Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser
S	Entropie
T	Temperatur
$\tilde{T}$	Temperatur am X-Punkt
t	Zeit
T_α	kritische Temperatur des Systems H ₂ O - Tensid
T_β	kritische Temperatur des Systems Öl - Tensid
t_B	Beschleunigungszeit
T_l	T lower
T_u	T upper
T_S	Oberflächentemperatur eines Tröpfchens
T_∞	Gasphasentemperatur in weiter Entfernung eines Tröpfchens
TEM	Transmissions - Elektronen - Mikroskop
TL	Teillastpunkt
V	Volumen
V_H	Hubvolumen eines Motors
VL	Volllastpunkt
W_A	Massenbruch der wässrigen (hydrophilen) Komponente
We	Weberzahl
w/o	Wasser in Öl (Mikro-) Emulsion
ξ	Strukturgröße
Ψ	Massenanteil nichtionogener Bestandteile (Ethanol, Glycerin, Zucker) in der wässrigen Komponente
z	Motortaktzahl

- 1** einphasige Mikroemulsion
- 2 Zweiphasengebiet: Öl in Wasser Mikroemulsionsphase + Ölexzessphase
- 2 Zweiphasengebiet: Wasser in Öl Mikroemulsionsphase + Wasserexzessphase
- 3** Dreiphasengebiet: Mikroemulsionsmittelphe mit Wasser- und Ölexzessphasen

6.5 Literatur

- [1] IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2001 - Third Assessment Report (TAR)*, Cambridge University Press, Cambridge UK. (2001).
- [2] in *EU Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates* (8. Mai 2003), Vol. L 123, pp. 42.
- [3] H.-E. Wichmann, J. Heinrich, and A. Peters, *Gesundheitliche Wirkungen von Feinstaub*, Ecomed, (2002).
- [4] H.-E. Wichmann, *Umweltmedizin in Forschung und Praxis* **10** (3), 157 (2005).
- [5] J. H. Seinfeld, *Athmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley and Sons, New York (1986).
- [6] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme Physik und Chemie*, Springer, Berlin (2002).
- [7] G. Lagaly, O. Schulz, and R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1997).
- [8] B. Dobias, *Tenside Detergents* **15** (5), 225 (1978).
- [9] B. Dobias, *Tenside Detergents* **16** (6), 289 (1979).
- [10] A. Velji, E. Eichel, W. Remmels, and F. Haug, *MTZ* **57** (7/8), 400 (1996).
- [11] K. Binder, *Mineralöltechnik* **37** (Nr. 12) (1992).
- [12] F. Barnaud, P. Schmelzle, and P. Schulz, *Society of Automotive Engineers SP-1551* (Spezial Publication), 95 (2000).
- [13] M. Rauscher, W. Remmels, and D. Schönfeld, *MTZ* **57** (2), 124 (1996).
- [14] C. Simon and R. Pauls, *MTZ* **65** (1), 49 (2004).
- [15] A. I. Feuerman, US Patent No. 4.158.551 (1979).
- [16] S. D. Schwab, US Patent No. 5.669.938 (1997).
- [17] J. D. Peter-Hoblyn, J. M. Valentine, and T. J. Tarabulski, US Patent No. 5.809.774 (1998).
- [18] E. Trapel, P. Ifeacho, and P. Roth, *Society of Automotive Engineers SP-1900* (Diesel Engine Experiment and Modeling), 107 (2004).
- [19] C. Genova, I. Blute, and R. Pappa, US Patent No. 5.104.418 (1992).
- [20] C. Genova and R. Pappa, US Patent No. 5.259.851 (1993).
- [21] H. Alliger, US Patent No. 4.244.702 (1981).
- [22] E. C. Wenzel and H. W. Steinmann, US Patent No. 4.002.435 (1977).
- [23] M. E. Davis and R. L. Sung, US Patent No. 4.568.355 (1986).
- [24] M. E. Davis and R. L. Sung, US Patent No. 4.599.088 (1986).
- [25] A. W. Schwab, R. S. Fattore, and E. H. Pryde, *Journal of Dispersion Science and Technology* **3** (1), 45 (1982).
- [26] A. W. Schwab, US Patent No. 4.451.265 (1984).
- [27] A. W. Schwab, H. C. Nielsen, D. D. Brooks, and E. H. Pryde, *Journal of Dispersion Science and Technology* **4** (1), 1 (1983).
- [28] A. W. Schwab and E. H. Pryde, US Patent No. 4.451.267 (1984).
- [29] E. A. Hazbun, S. G. Schon, and R. A. Grey, US Patent No. 4.744.796 (1988).
- [30] S. G. Schon and E. A. Hazbun, US Patent No. 5.004.479 (1991).
- [31] M. D. Sexton, A. K. Smith, P. G. Grimes, J. Bock, and M. Robbins, EP Patent No. 0475620 (1992).
- [32] H. W. Steinmann, US Patent No. 6,017,368 (2000).
- [33] M. Bourrel, A. Sanchez, and J.-C. Soula, US Patent No. 4.465.494 (1984).
- [34] M. Fromager, P. Schmelzle, and P. Schulz, *International Symposium on Fuels and Lubricants 2* (Symposium Papers, New Delhi), 435 (2000).

- [35] A. C. Matheaus, T. W. Ryan, D. Daly, D. A. Langer, and M. P. B. Musculus, Society of Automotive Engineers **PT-111** (Alternative Diesel Fuels), 1 (2004).
- [36] R. W. Gunnerman, US Patent No. 6.302.929 (2001).
- [37] T. Sottmann and R. Strey, Journal of Chemical Physics **106** (20), 8606 (1997).
- [38] T. Sottmann and R. Strey, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics **100** (3), 237 (1996).
- [39] J. H. Schulmann, W. Stoeckenius, and L. M. Prince, J. Chem. Phys. **63**, 1677 (1959).
- [40] L. M. Prince, *Microemulsions: Theory and Practice*, Academic press, New York (1977).
- [41] P. Winsor, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth, London (1954).
- [42] T. Sottmann and R. Strey, Tenside Surfactants Detergents **35** (1), 34 (1998).
- [43] M. Kahlweit and R. Strey, Angewandte Chemie, International Edition in English **24** (8), 654 (1985).
- [44] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, H. Kunieda, T. Schmeling, B. Faulhaber, M. Borkovec, H. F. Eicke, G. Busse, F. Eggers, T. Funck, H. Richmann, L. Magid, O. Soderman, P. Stilbs, J. Winkler, A. Dittrich, and W. Jahn, Journal of Colloid and Interface Science **118** (2), 436 (1987).
- [45] K. Kahlweit, R. Strey, and P. Firman, J. Chem. Phys. (90), 671 (1985).
- [46] M. Teubner and R. Strey, Journal of Chemical Physics **87** (5), 3195 (1987).
- [47] K. Shinoda and H. Saito, J. Coll. Interface Sci. **26**, 70 (1968).
- [48] U. Olsson and B. Lindman, *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, Kluwer, (1990).
- [49] B. K. Paul and S. P. Moulik, Current Science **80** (8), 990 (2001).
- [50] G. R. Pabst, P. Lamalle, R. Boehn, G. Oetter, R. Erhardt, R. Strey, T. Sottmann, and S. Engelskirchen, Journal of the American Leather Chemists Association **99** (4), 151 (2004).
- [51] R. Schomäcker, Progress in Colloid & Polymer Science **81**, 131 (1990).
- [52] R. Schomäcker, Journal of Chemical Research-S (4), 92 (1991).
- [53] O. Lade, K. Beizai, T. Sottmann, and R. Strey, Langmuir **16** (9), 4122 (2000).
- [54] M. Kahlweit and R. Strey, Journal of Physical Chemistry **92** (6), 1557 (1988).
- [55] M. Kahlweit and R. Strey, Journal of Physical Chemistry **90** (21), 5239 (1986).
- [56] M. Kahlweit and R. Strey, Journal of Physical Chemistry **91** (6), 1553 (1987).
- [57] B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner, and D. Richter, Langmuir **15** (20), 6707 (1999).
- [58] B. Jakobs, T. Sottmann, and R. Strey, Tenside Surfactants Detergents **37** (6), 357 (2000).
- [59] A. Nawrath, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [60] T. Sottmann, Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [61] K. Rottländer, persönliche Mitteilung, 2003.
- [62] T. Sottmann and R. Strey, Journal of Physics-Condensed Matter **8** (25A), A39 (1996).
- [63] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, and R. Strey, Physical Chemistry Chemical Physics **1** (18), 4299 (1999).
- [64] M. Kahlweit and R. Strey, Angew. Chem. **97**, 655 (1985).
- [65] R. Strey, A. Nawrath, and T. Sottmann, Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff, DE10334897.2 (2003).
- [66] R. Strey, A. Nawrath, and T. Sottmann, PCT/EP2004/051665 (2004).
- [67] R. Strey, A. Nawrath, and T. Sottmann, Microemulsions and their use as a fuel, PCT Int. Appl., 57 (2005).
- [68] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. korr. Nachdr. d. 2. Aufl. ed, VCH, Weinheim; Basel (1996).

- [69] E. Trapel, persönliche Mitteilung, 2003.
- [70] S. Steuter, persönliche Mitteilung, 2003.
- [71] K. Kluge, C. Stubenrauch, T. Sottmann, and R. Strey, *Tenside Surfactants Detergents* **38** (1), 30 (2001).
- [72] K. Rottländer, persönliche Mitteilung, 2004.
- [73] W. Jahn and R. Strey, *Journal of Physical Chemistry* **92** (8), 2294 (1988).
- [74] L. Belkoura, C. Stubenrauch, and R. Strey, *Langmuir* **20** (11), 4391 (2004).
- [75] S. Burauer, Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [76] A. L. Richard, Oxford University Press (Jones Soft Condensed Matter) (2004).
- [77] A. Gollwitz, Diesel mit Wasser gestreckt, Spiegel Online (29. Juni 2005).
- [78] C. Simon, persönliche Mitteilung, 2004.
- [79] Kierspel, persönliche Mitteilung, 2005.
- [80] K. P. C. Vollhardt and N. E. Schore, *Organische Chemie, Zweite Auflage*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio (1995).
- [81] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **90**, 118 (1982).
- [82] G. Woschni, *MTZ* **31**, 491 (1970).
- [83] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, J. Wiley & Sons, New York (1960).
- [84] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley, New York (1964).
- [85] Y. B. Zeldovich, *Acta Physicochim. USSR* **21**, 577 (1946).
- [86] A. F. Hollemann, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage ed, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [87] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, *Verbrennung*, 3. Auflage ed, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2001).
- [88] V. Alkemade and K. H. Homann, *Z. phys. Chem. NF* **161**, 19 (1989).
- [89] H. Böhm, D. Hesse, H. Jander, B. Lüers, J. Pietscher, H. G. Wagner, and M. Weiss, *Proc. Comb. Inst.* **22**, 403 (1989).
- [90] M. Reed, L. Blair, K. Burling, I. Daly, A. Gigliotti, R. Gudi, M. Mercieca, J. McDonald, D. Naas, J. O'Callaghan, S. Seilkop, N. Ronsko, V. Wagner, and R. Kraska, *Inhalation Toxicology* **17** (14), 851 (2005).
- [91] R. van Basshuysen and F. Schäfer, *Shell Lexikon Verbrennungsmotor*, Vieweg.
- [92] R. van Basshuysen and F. Schäfer, *Handbuch Verbrennungsmotor*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (2002).
- [93] I. D. H. Robb, *Microemulsions* Plenum, New York (1982).
- [94] Laughlin, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic press, London (1996).
- [95] R. Strey, Habilitationsschrift, Göttingen (1992).
- [96] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse, *Journal of Physical Chemistry* **94** (10), 3881 (1990).
- [97] M. Kahlweit, R. Strey, and J. Jen, *Progress in Microemulsion*, Plenum Press, New York (1989).
- [98] M. Kahlweit, *J. Coll. Interface Sci.* **90**, 197 (1982).
- [99] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, and R. Schomäcker, *Langmuir* **4** (3), 499 (1988).
- [100] F. Lichterfeld, T. Schmeling, and R. Strey, *Journal of Physical Chemistry* **90** (22), 5762 (1986).
- [101] S. Burauer, T. Sottmann, and R. Strey, *Tenside Surfactants Detergents* **37** (1), 8 (2000).
- [102] L. Scriven, *Nature* **263**, 123 (1976).

- [103] L. Belkoura, Webseite des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I von Prof. Dr. Strey, Universität zu Köln.
- [104] Abbildungen, http://www.ch.ic.ac.uk/liquid_crystal/pages/linfo.html.
- [105] Abbildungen, <http://abalone.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/l1c/Phase/phase.htm>.
- [106] R. Strey, Colloid and Polymer Science **272** (8), 1005 (1994).
- [107] H. Kunieda and K. Shinoda, J. Coll. Interface Sci. **107** (1985).
- [108] K. V. Schubert and E. W. Kaler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 190 (1996).
- [109] T. Sottmann, R. Strey, and S. H. Chen, Journal of Chemical Physics **106** (15), 6483 (1997).
- [110] M. Volmer, Z. phys. Chem. **125**, 151 (1927).
- [111] M. Volmer, Z. phys. Chem. **206**, 181 (1957).
- [112] P. A. Reh binder, Colloid J. UDSSR (Engl.) **20**, 493 (1958).
- [113] M. Kahlweit, R. Strey, and P. Firman, Journal of Physical Chemistry **90** (4), 671 (1986).
- [114] M. H. G. M. Penders and R. Strey, Journal of Physical Chemistry **99** (25), 10313 (1995).
- [115] K. Kluge, Dissertation, Universität zu Köln (2000).
- [116] T. Sottmann, K. Kluge, R. Strey, J. Reimer, and O. Soderman, Langmuir **18** (8), 3058 (2002).
- [117] T. Sottmann, M. Lade, M. Stolz, and R. Schomäcker, Tenside Surfactants Detergents **39** (1), 20 (2002).
- [118] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomack, and D. Haase, Langmuir **5** (2), 305 (1989).
- [119] K. Kahlweit, E. Leßner, and R. Strey, J. Phys. Chem. **88**, 1937 (1984).
- [120] M. Kahlweit, R. Strey, and D. Haase, Journal of Physical Chemistry **89** (1), 163 (1985).
- [121] P. Firman, D. Haase, J. Jen, M. Kahlweit, and R. Strey, Langmuir **1** (6), 718 (1985).
- [122] S. Müller, Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [123] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse, Journal of Physical Chemistry **95** (13), 5344 (1991).
- [124] R. Strey and M. Jonstromer, Journal of Physical Chemistry **96** (11), 4537 (1992).
- [125] O. Lade, Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [126] S. H. Chen, S. L. Chang, and R. Strey, Journal of Chemical Physics **93** (3), 1907 (1990).
- [127] S. H. Chen, S. L. Chang, R. Strey, and J. Samseth, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **201**, 235 (1991).
- [128] S. H. Chen, S. L. Chang, R. Strey, J. Samseth, and K. Mortensen, Journal of Physical Chemistry **95** (19), 7427 (1991).
- [129] G. P. Merker and G. Stich, *Technische Verbrennung/Motorische Verbrennung*, B.G. Teubner, Stuttgart/Leipzig (1999).
- [130] F. Anisizs, K. Borgmann, H. Kratochwill, and F. Steinparzer, MTZ **60** (6), 362 (1999).
- [131] H. D. Behr, *Thermodynamik*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1989).
- [132] R. Kuratle, *Motorenmesstechnik, 1. Aufl.*, Vogel, Würzburg (1995).
- [133] Aral, *Dieselmotorenstoffe*, Fachreihe Forschung und Technik, Bochum (2001).
- [134] M. Fortnagel, B. Heil, J. Giese, M. Mürwald, H.-K. Weining, and P. Lückert, MTZ **61** (9), 582 (2000).
- [135] M. Bach, R. Bauder, H. Endress, H.-W. Pölzl, and W. Wimmer, MTZ **60** (Sonderausgabe 10 Jahre TDI-Motor von Audi), 40 (1999).
- [136] W. O. H. Mayer, Forschungsbericht **DLR-FB-93-09** (1993).
- [137] E. Winkelhofer, B. Wiesler, G. Bachler, and H. Fuchs, *Detailanalyse der Gemischbildung und Verbrennung von Dieselstrahlen*, Tagung "Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors", Graz (1991).

- [138] G. M. Faeth, *Prog. Energy Combust Sci* **9**, 1 (1984).
- [139] A. Williams, *Combustion of liquid fuel sprays*, Butterworth & Co, London (1990).
- [140] W. A. Sirignano, *J. Fluids Engin* **115**, 345 (1992).
- [141] R. A. Strehlow, *Combustion fundamentals*, McGraw-Hill, New York (1985).
- [142] C. Esser, U. Maas, and J. Warnatz, Chemistry of the combustion of higher hydrocarbons and its relation to engine knock, *Proc. 1st Int. Symp. on diagnostics and modeling of combustion in reciprocating Engines. The Japanese Society of Mechanical Engineers, Tokyo*, 335 (1985).
- [143] W. J. Pitz, J. Warnatz, and C. K. Westbrook, *Proc. Comb. Inst.* **22**, 893 (1989).
- [144] C. Chevalier, P. Louessard, U. C. Müller, and J. Warnatz, A detailed low-temperature reaction mechanism of n-heptane auto.ignition, *Proc. 2st Int. Symp. on diagnostics and modeling of combustion in reciprocating Engines. The Japanese Society of Mechanical Engineers, Tokyo*, 93 (1990).
- [145] C. Chevalier, J. Warnatz, and H. Melenk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 1362 (1990).
- [146] H. S. Johnston, *Annu Rev Phys Chem* **43**, 1 (1992).
- [147] C. T. Bowman, *Proc. Comb. Inst.* **24**, 859 (1993).
- [148] D. L. Baulch, C. J. Cobos, A. M. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. A. Kerr, T. Murrels, P. M. J., J. Troe, R. W. Walker, and J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref Data* **23**, 847 (1994).
- [149] C. P. Fenimore, *Proc. Comb. Inst.* **17**, 661 (1979).
- [150] J. Wolfrum, *Chemie-Ingenieur-Technik* **44**, 656 (1972).
- [151] P. C. Malte and D. T. Pratt, *Proc. Comb. Inst.* **15**, 1061 (1974).
- [152] P. Glarborg, J. A. Miller, and R. J. Kee, *Comb. Flame* **65**, 177 (1986).
- [153] E. Pauli, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (1986).
- [154] J. Heinrich, V. Grote, A. Peters, and H.-E. Wichmann, *Umweltmedizin in Forschung und Praxis* **7** (2), 91 (2002).
- [155] in *EU Richtlinie 1999/30/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates* (22. April 1999).
- [156] in *22. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) - Verordnung über Immissionsgrenzwerte für Schadstoffe in der Luft* (11. September 2002).
- [157] S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan, and A. Fahr, *Proc. Comb. Inst.* **23**, 85 (1991).
- [158] J. D. Bittner and J. B. Howard, *Pre-particle chemistry in soot formation. In: D. C. Siegla, G. W. Smith (eds.), Particulate carbon formation during combustion*, Plenum Press, New York (1981).
- [159] H. Bockhorn and T. Schäfer, *Growth of soot particles in premixed flames by surface reactions. In: H. Bockhorn (ed.), Soot formation in combustion*, Springer, Berlin/Heidelberg (1994).
- [160] M. Frenklach and H. Wang, *Proc. Comb. Inst.* **23**, 1559 (1991).
- [161] H. Böhm, H. Jander, and D. Tanke, *Proc. Comb. Inst.* **27**, 1605 (1998).
- [162] J. T. McKinnon, Ph.D. Dissertation, MIT, Cambridge, Massachusetts (1989).
- [163] H. G. Wagner, *Proc. Comb. Inst.* **17**, 3 (1979).
- [164] B. S. Haynes and H. G. Wagner, *Prog. Energy Combust Sci* **7**, 229 (1981).
- [165] K. H. Homann, *Proc. Comb. Inst.* **20**, 857 (1984).

ERKLÄRUNG

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Anlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Reinhard Strey betreut worden.

Köln, den 30.3.2006

Teilpublikationen:

- R. Strey, A. Nawrath, T. Sottmann, Microemulsions and their use as a fuel, PCT Int. Appl., 57 (2005)
A. Nawrath, T. Sottmann, R. Strey, *"Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff"*, PCT/EP2004/051665 (2004)
- C. Simon, R. Strey, *Simultane Ruß- und NO_x-Reduktion durch Verwendung von Diesel-Wasser-Mikroemulsionen als Treibstoff im Dieselmotor*, MTZ (2005)
- A. Nawrath, T. Sottmann, K. Rottländer R. Strey, *"Verbrennung von Mikroemulsionen"*, GDCH Waschmitteltagung, Königswinter (2004)
- A. Nawrath, T. Sottmann, K. Rottländer R. Strey, *"Neue Treibstoffe: Verbrennung von Mikroemulsionen"*, Bunsentagung, Dresden (2004)
- A. Nawrath, T. Sottmann, K. Rottländer R. Strey und C. Simon *"Rußfreie Verbrennung von Diesel als Mikroemulsion"*, Bunsentagung, Frankfurt (2005)

Lebenslauf

Persönliches

Axel Nawrath
geboren am 24.03.1975 in Leverkusen
verheiratet, 3 Kinder

Schul Ausbildung

1981 – 1985 Dietrich-Bonhoeffer-Grundschule in Pulheim
1985 – 1994 Abitur am Geschwister - Scholl - Gymnasium in Pulheim

Zivildienst

10/1994 - 12/1995 Rheinische Schule für Körperbehinderte in Brauweiler

Wissenschaftlicher Werdegang

04/1996 - 4/2002 Studium an der Universität zu Köln im Fach Chemie
10/1998 Vordiplom
10/1998 - 06/2001 Hauptstudium mit Schwerpunkt in physikalischer Chemie
06/2001 - 04/2002 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie bei
Prof. Dr. R. Strey "*Untersuchungen zur Formulierung von
Mikroemulsionen mit technisch relevanten Ölen und
Tensiden*"

04/2002 Abschluss: Diplom
05/2002 - 02/2006 Promotion am Institut für Physikalische Chemie bei Prof.
Dr. R. Strey "*Schadstoffarme und effiziente Verbrennung
von Kraftstoffen in Form von Mikroemulsionen*"

05/2006 Promotionsprüfung (Disputation)

Beruflicher Werdegang

05/1999 - 05/2002 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische
Chemie der Universität zu Köln

05/2002 - 02/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
seit 03/2006 Leiter des Entwicklungslabors bei der Luhns GmbH in
Wuppertal

Pulheim, den 30.5.2006

