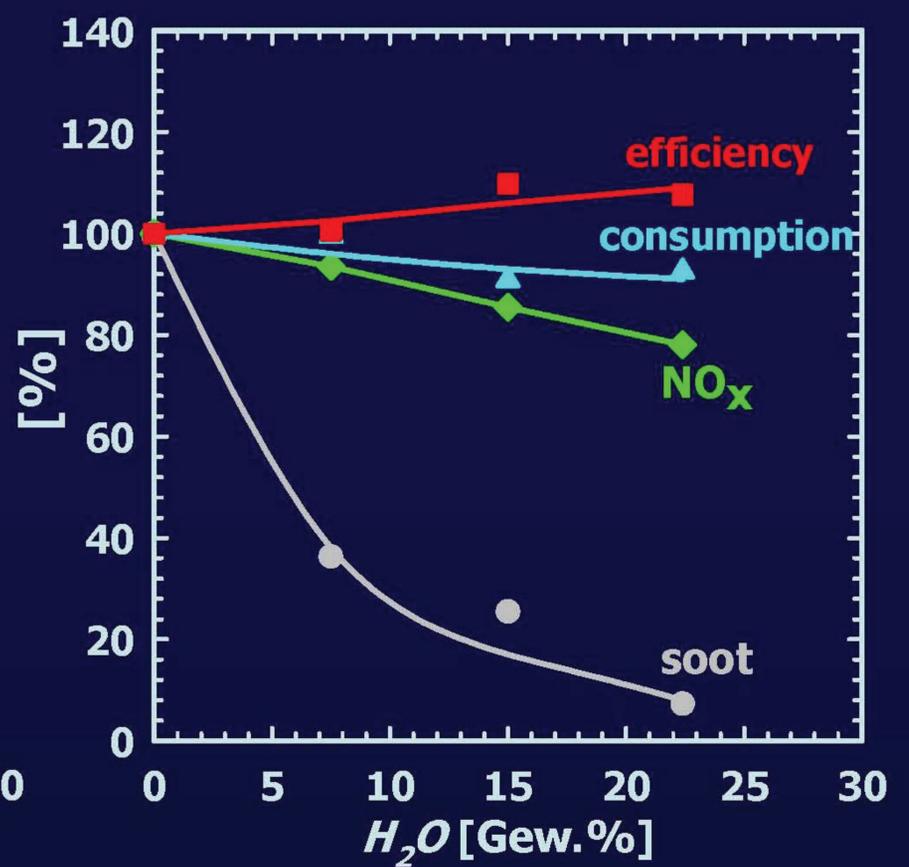
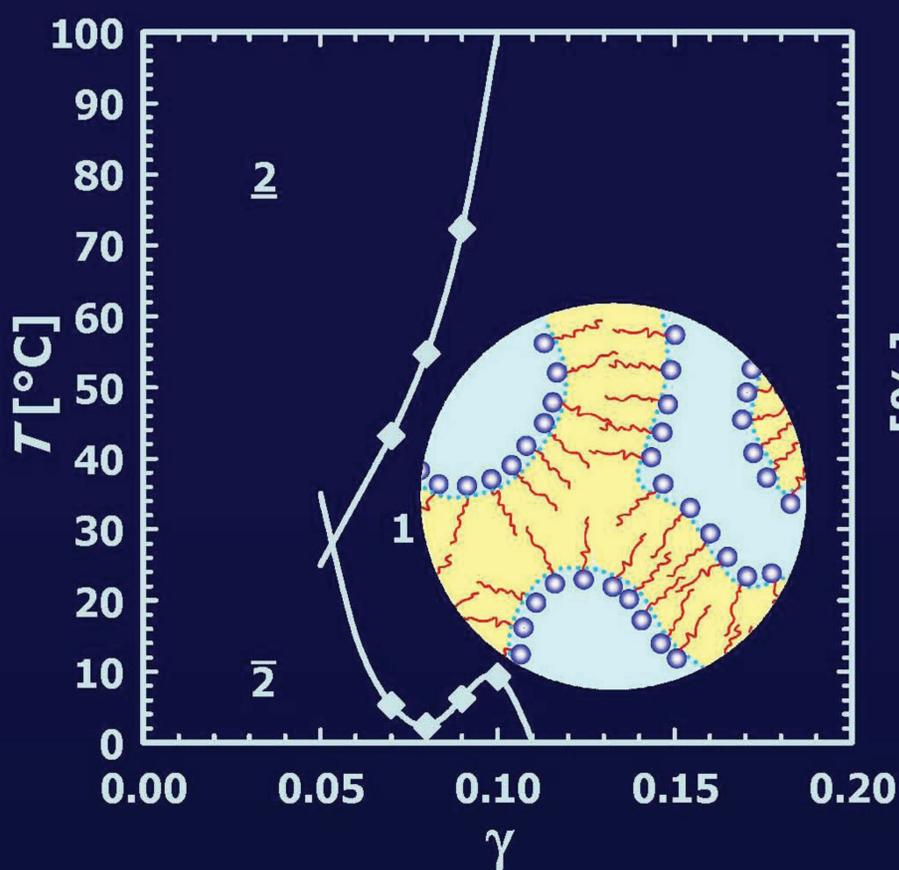


Lada Bemert

Mikroemulsionen als alternative Kraftstoffe



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Mikroemulsionen als alternative Kraftstoffe

Inaugural - Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Lada Bemert
aus Kosch-Tegirmen

Köln 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2008

978-3-86955-054-1

Berichterstatter: Prof. Dr. Reinhard Strey, Universität zu Köln
PD Dr. Thomas Kraska, Universität zu Köln
Prof. Dr. Michael Gradzielski, Technische Universität Berlin

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 24.10.2008

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

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, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-054-1

*“Wer nicht das Unmögliche wagt,
wird nie das Mögliche erreichen...”*

Michail Alexandrowitsch Bakunin (1814 – 1876)

Abstrakt

Wasser-Diesel-Mikroemulsionen sind bereits 2003 mit dem Titel "*Microemulsions and their use as fuel*" [DE10334897A1] von der Universität zu Köln zum Patent angemeldet worden. Wasser-Diesel-Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabil und bilden sich spontan. Sie haben damit gegenüber Emulsionen entscheidende Vorteile. In der vorliegenden Arbeit wurden Wasser-Diesel-Mikroemulsionen mit bisher nicht erreichter Effizienz und Temperaturinvarianz entwickelt. Auch die Korrosivität und die Bildungskinetik wurden entscheidend verbessert. Mit dem Einsatz von biogenen Komponenten und der Übertragung der Ergebnisse von Diesel auf biogene Kraftstoffe, wie Biodiesel und BTL (biomass to liquid), wurde ein entscheidender Beitrag zur Nachhaltigkeit geleistet. Die systematische Kombination des auf Ölsäure und Aminbase basierenden ionischen Tensides in Verbindung mit nichtionischen Cotensiden erlaubte die Formulierung hocheffizienter und temperaturinvarianter Systeme des Typs: Wasser/gefrierpunktniedrigende Komponente – Kraftstoff – Aminbase/Ölsäure/nichtionisches Cotensid. Die Struktur der neuformulierten Mikroemulsionen wurde mittels Kleinwinkelneutronenstreuexperimenten (SANS), transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) und Leitfähigkeitsmessungen aufgeklärt.

In einer intensiven und erfolgreichen Zusammenarbeit zwischen den Hochschulen in Köln, Dresden, Trier und Karlsruhe gelang es, sowohl motorische Parameter zu optimieren, als auch neue Ideen für Einspritz- und Abgasnachbehandlungstechnologien zu entwickeln. Kernergebnis ist eine über 90%-ige Minderung des Rußausstoßes bei gleichzeitiger NO_x-Minderung mit Mikroemulsionskraftstoffen. Damit durchbrechen sie das sogenannte Dieseldilemma, das man in der Motorenentwicklung auch als Ruß-NO_x-Trade-Off bezeichnet.

Abstract

The first patent on "Microemulsions and their use as fuel" [DE10334897A1] was granted in 2003. Microemulsified fuels offer an essential advantage over emulsions because of their thermodynamical stability and spontaneous formation. In the present work, water-fuel-microemulsions with extremely high efficiency and strong temperature invariance were developed. These crucial properties were so far unattainable. The physicochemical characteristics of microemulsion fuels could be essentially improved with respect to corrosiveness and acceleration of formation kinetics. Furthermore, using biogenic components, as well as microemulsification of biogenic fuels such as Biodiesel and BtL (biomass to liquid) brings important contribution to environmental sustainability. Careful consideration and combination of ionic surfactants based on oleic acid and amine base together with nonionic cosurfactants allowed the formulation of highly efficient and temperature-invariant microemulsion systems of the type: water/freezing point-degrading component - fuel - amine base/oleic acid/nonionic cosurfactant. The microstructure of the formulated microemulsions was clarified by means of small angle neutron scattering experiments, transmission-electron microscopy and conductivity measurements.

In an intensive and successful collaboration between research facilities in Cologne, Dresden, Treves and Karlsruhe various investigations on microemulsion fuels were performed. These implied optimization of motor parameters, development of new ideas for injection technologies and exhaust aftertreatment technologies as well as new approaches for pollutant reduction of diesel engines. Detailed investigations of soot formation and composition of particle emissions confirmed, for microemulsion fuels, a reduction of over 90% reduction of soot output concomitant with a NO_x decrease during engine operation. This counteracts diesel dilemma, which is also denoted as soot- NO_x -Trade-Off in the engine development.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	<i>Modifizierung des Kraftstoffs</i>	5
1.2	<i>Mikroemulgierte Kraftstoffe</i>	8
1.3	<i>Stand der Technik</i>	9
1.4	<i>Zielsetzung</i>	12
2	Theoretische Grundlagen	15
2.1	<i>Mikroemulsionen</i>	15
2.2	<i>Innermotorische Verbrennung</i>	32
3	Kraftstoffmikroemulsionen, Formulierung	51
3.1	<i>Charakterisierung des Diesel-Kraftstoffs</i>	51
3.2	<i>Optimierung des Systems</i>	54
3.3	<i>Einfluss gefrierpunktniedrigender Additive auf das Phasenverhalten von nichtionischen Mikroemulsionen</i>	62
3.4	<i>Einsatz gefrierpunktabenkender Additive in Wasser-Diesel Mikroemulsionen</i>	66
3.5	<i>Auswahl geeigneter nichtionischer Cotenside für Wasser-Diesel Mikroemulsionen</i>	70
3.6	<i>Wasser-Diesel Mikroemulsionen mit biogenen Additiven</i>	77
3.7	<i>Kinetik der Mikroemulsionsbildung</i>	90
4	Strukturuntersuchungen	95
4.1	<i>System H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/Lutensol[®] TO 5</i>	95
4.2	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/TEGO[®] SMO V</i>	101
4.3	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/TEGO[®] SMO V</i>	104
4.4	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – DABCO/Ölsäure/TEGO[®] SMO V</i>	107
4.5	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – DABCO/Ölsäure/Walloxen OA 20</i>	111
4.6	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/ Ölsäure/Walloxen OA 20; $\alpha = 0.8$</i>	114
4.7	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/Walloxen OA20; $\alpha = 0.70$</i>	117
5	Abgasuntersuchungen	123
5.1	<i>System H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/Lutensol[®] TO 5</i>	123
5.2	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/TEGO[®] SMO V</i>	146
5.3	<i>System H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/Walloxen OA 20</i>	170
6	Zusammenfassung	185
7	Ausblick	189

8	Anhang	193
8.1	<i>Verwendete Substanzen</i>	193
8.2	<i>Messmethoden und Auswertung</i>	194
8.3	<i>Statische Oberflächenspannung</i>	208
8.4	<i>Viskosität</i>	208
8.5	<i>Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/Lutensol[®] TO 5</i>	210
8.6	<i>Bericht TÜV Nord, Ergebnisse</i>	212
8.7	<i>Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Ethanol – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/TEGO[®] SMO V</i>	235
8.8	<i>Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/Walloxen OA 20</i>	239
8.9	<i>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</i>	246
9	Literatur	251
	<i>Danksagung</i>	265
	<i>Erklärung (Statement)</i>	269
	<i>Lebenslauf (Curriculum vitae)</i>	271

1 Einleitung

Eine zentrale Herausforderung unserer Zeit ist eine effiziente und umweltschonende Energienutzung. Nach Schätzungen des BGR (Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe) sind bereits über 37 % des erwarteten Gesamtpotenzials an konventionellem Erdöl bereits verbraucht¹ und bei moderatem Verbrauchsanstieg ist eine ausreichende Versorgung mit konventionellem Erdöl bis etwa 2020 gewährleistet, danach erfolgt ein Rückgang der Förderung². Eine verstärkte Nutzung der erneuerbaren Energien und sparsamer Umgang mit den vorhandenen Ressourcen sind daher unverzichtbar. Bereits im Jahr 2006 lag zum Beispiel der Anteil der Biokraftstoffe im Straßenverkehr bei 6,6 %³, Trend steigend. Aus anderer Perspektive betrachtet, werden auch beim Einsatz von biogenen Kraftstoffen Schadstoffe wie Ruß, Kohlenmonoxid und -dioxid und Stickoxide emittiert, die den globalen Klimawandel beschleunigen und eine schwere gesundheitliche und ökologische Belastung darstellen. Prognosen des Umweltbundesamtes gehen von Überschreitungen der geltenden Grenzwerte für PM10 und der ab 2010 geltenden Grenzwerte für NO₂ überall in Deutschland aus, und nach wie vor dominieren Dieselfahrzeuge die Menge der Partikel-Abgasemissionen des Straßenverkehrs⁴.

1.1 Modifizierung des Kraftstoffs

Die Schadstoffbildung bei der Verbrennung fossiler und biogener Kraftstoffe ist ein bisher ungelöstes Problem. Im motorischen Verbrennungsprozess werden Brennstoff und Oxidationsmittel (Luft) vorgemischt und verbrannt. Bei vollständiger Verbrennung werden Kohlenwasserstoffverbindungen C_xH_y zu Kohlendioxid CO₂ und Wasserdampf H₂O

¹ Gerling, Rempel, Schwarz-Schampera and Thielemann, 2005.

² Rempel, Schmidt and Schwarz-Schampera, 2007.

³ BMU, 2007.

⁴ Diegmann, Pfäfflin, Wiegand, Wursthorn, Dünnebeil, Helms and Lambrecht, Juli 2006.

umgesetzt. Die Art der Kraftstoffeinspritzung bestimmt neben der Ladungsbewegung im Brennraum, der Brennraumgeometrie und dem thermischen Zustand von Zylinderladung und brennraumbegrenzenden Wänden die Gemischbildung. Der Grad der Homogenität des sich während der Kraftstoffeinspritzung im Brennraum herausbildenden örtlich und zeitlich veränderlichen Konzentrationsfeldes von Sauerstoff und Kraftstoff (flüssig und dampfförmig) ist ein Maß für die erreichte Qualität der Gemischbildung. Von dieser hängt der örtliche und zeitliche Ablauf, sowie die Vollständigkeit und Vollkommenheit (Schadstoffbildung) der Verbrennung im Motor maßgeblich ab. Die im Abgas eines Motors messbaren Schadstoffemissionen stellen sich auf Grund des Wechselspiels zwischen Schadstoffbildung und Schadstoffabbau im Brennraum und im Abgassystem ein. Dies trifft insbesondere für die Ruß-, die Kohlenwasserstoff- und die Kohlenmonoxidemissionen zu. Das Optimierungsziel ist dabei das Erreichen einer maximalen Motorarbeit bei minimalem Kraftstoffverbrauch und gleichzeitig minimalen Emissionen⁵. Außer der Optimierung des Brennraumes und der Einspritzsysteme kann die Veränderung der Kraftstoffzusammensetzung den Verbrennungsprozess hinsichtlich des Schadstoffausstoßes positiv beeinflussen. Untersuchungen von verschiedenen Gruppen haben gezeigt, dass die Anreicherung des Kraftstoffs mit oxidierten Komponenten wie Ester, Ether, Acetale, Alkohole usw. die Ruß-Emissionen reduziert, aber in einigen Fällen eine Steigerung der Stickoxidemissionen verursacht⁶⁻⁸. Die Vorteile einer Änderung der Kraftstoffzusammensetzung liegen nicht nur in der Minderung der Schadstoffemissionen, sondern auch in der Herabsetzung des CO₂-Ausstoßes durch das Nutzen von biogenen Zusätzen⁹, die nur das während des Wachstums der Nutzpflanzen eingespeicherte Kohlendioxid bei der Verbrennung freisetzen und somit als CO₂-neutral gelten. Führt man dem Verbrennungsprozess Wasser hinzu, so werden gleichzeitig die Emissionen der Stickoxide und des Rußes reduziert. Das Wasser kann man auf unterschiedlichen Wegen zuführen, zum Beispiel als direkte Einspritzung unmittelbar in den Brennraum¹⁰. An der FH Trier wurde eine Methode entwickelt, eine geschichtete Einspritzung des Wassers vorzunehmen, bei der in der Einspritzdüse neben der Kraftstoffleitung durch einen

⁵ Basshuysen and Schäfer, 2002.

⁶ McCormick, Ross and Graboski, 1997.

⁷ Song, Cheenkachorn, Wang, Perez and Boehman, 2002.

⁸ Song, Zello, Boehman and Waller, 2004.

⁹ Nord and Haupt, 2005.

¹⁰ Bedford, Rutland, Dittrich, Raab and Wirbeleit, 2000.

zusätzlichen Kanal Wasser zugegeben wird. Das Wasser wird durch den statischen Druckabfall beim Öffnen der Nadel während des Einspritzvorgangs unmittelbar vor die Düsenöffnung gelegt und so werden Diesel und Wasser abwechselnd in den Brennraum injiziert. Abgasuntersuchungen zeigen, dass die NO_x -Emissionen je nach Lastzustand mit einem Wasseranteil von 40 Vol.% um mehr als 50 % reduziert werden können. Sowohl die Rußemissionen, als auch der Kraftstoffverbrauch bleiben unverändert^{11,12}. Die Wassereindüsung in die Ladeluft in Spray-Form bringt eine moderate Absenkung des NO_x -Ausstoßes (bei 30% Wasser, ca. 20% NO_x -Absenkung), aber auch geringfügige Steigung der Schwärzungszahl. Das Wasser kann auch als wasserhaltiger Kraftstoff in den Brennraum gegeben werden. Solche Kraftstoffe sind als Wasser-Diesel Emulsionen bereits verfügbar¹³. Die Langzeitstabilität solcher Mischungen ist aber nicht gegeben, denn sie trennen sich nach einiger Zeit in eine wässrige und eine ölige Phase¹⁴. Das Wasser in diesen Emulsionen ist eine polydisperse Verteilung von Tröpfchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser um 50 μm . Beim Verbrennungsprozess verdampfen diese Tröpfchen schlagartig und verursachen so genannte Mikroexplosionen¹⁵, die die Verbrennungstemperatur erniedrigen und den Kraftstoff feiner verteilen sollen. So wird aufgrund der niedrigeren Verbrennungstemperatur die Bildung von thermischem sogenanntem Zeldovic NO reduziert¹⁶. Da das thermische NO prozentual den größten Anteil der Stickoxide ausmacht, kann die Wasserzugabe die Stickoxidemissionen minimieren. Nicht nur physikalische Prozesse wie Herabsetzung der Verbrennungstemperatur und Feinverteilung des Kraftstoffs, sondern auch der durch Wasser veränderte chemische Reaktionsmechanismus haben eine positive Auswirkung auf die Verbrennung. Bei hohen Temperaturen ($>2000\text{ K}$) bilden sich aus Wassermolekülen im Brennraum erhebliche Konzentrationen an Radikalen ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$), die in der radikalischen Kettenverzweigungsreaktion den Abbau von Kohlenwasserstoffketten beschleunigen¹⁶.

¹¹ Dörksen, Weißgerber and Simon, 2007.

¹² Simon and Pauls, 2004.

¹³ Schmelzle, Bernaud and Schulz, 2000.

¹⁴ Tort, Dalix and Lalue, 2006.

¹⁵ Park, Huh and Park, 2000.

¹⁶ Warnatz, Maas and Dibble, 2001.

1.2 Mikroemulgierte Kraftstoffe

Die Löslichkeit des Wassers und einiger der teiloxydierten Spezies in Kraftstoffen ist aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften begrenzt. Die Methode der Wahl für die Herstellung einer homogenen Mischung aus prinzipiell nicht mischbaren Komponenten sind Mikroemulsionen, deren Verwendung wir als die optimale Vermischungsform von Wasser und Kraftstoffen propagieren.

Die neuen, von uns entwickelten Kraftstoffe stellen Wasser-Diesel Mikroemulsionen dar, die unter dem Namen *hydroFuel 2003* zum Patent angemeldet wurden¹⁷. Wasser-Diesel Mikroemulsionen müssen, wie jeder Kraftstoff, hohen Anforderungen entsprechen. An erster Stelle sollen Kriterien wie Stabilität und Temperaturinvarianz stehen. Bei Zugabe speziell ausgewählter Tenside wird die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl drastisch herabgesetzt, und kann für effiziente Tenside Werte um 10^{-4} mN/m annehmen¹⁸. Somit ist die Bildung einer Mikroemulsion thermodynamisch begünstigt, sie ist thermodynamisch stabil. Dies ist auch ein wichtiger Faktor für den Herstellungsprozess. Im Gegensatz zur Emulsion ist kein erhöhter Energieaufwand zur Erzeugung einer Mikroemulsion erforderlich, die Bildung erfolgt spontan. Die mikroemulgierte Kraftstoffe sind prinzipiell unbegrenzt lagerungsfähig, lediglich die chemische Stabilität der Inhaltsstoffe kann die Lagerung solcher Mischungen beeinflussen. Unter Temperaturinvarianz versteht man die Einphasigkeit der fertigen Mischung über einen weiten Temperaturbereich, der von der Temperatur im Tank bis zu den Betriebsbedingungen des Motors, besonders im Bereich Einspritzpumpe und -düse, reicht. Eine Möglichkeit diese Kriterien zu erfüllen, ist die Mischung von ionischen und nichtionischen Tensiden, die bei optimaler Zusammensetzung nahezu temperaturinvariantes Phasenverhalten aufweisen. Gefrierpunktniedrigende Komponenten, wie z.B.: Alkohole, sorgen für die Stabilität der Mikroemulsion unterhalb der 0°C Grenze.

Zusammenfassend bietet die Verwendung von Mikroemulsionen für die Verbrennung mehrere Vorteile, neben der thermodynamischen Stabilität des wässrigen Kraftstoffs und daraus folgendem minimalen Energieaufwand für die Herstellung der Mikroemulsion wird das auf Nanoskala verteilte Wasser, sowie Tenside und gefrierpunktniedrigende Komponenten als teiloxydierte Spezies optimal für die Herabsetzung der Ruß- und NO_x-Emissionen genutzt.

¹⁷ Stey, Nawrath and Sottmann, 2003.

¹⁸ Kahlweit, Strey, Haase and Firman, 1988.

1.3 Stand der Technik

Der positive Einfluss des Wassers und teiloxydierter Spezies auf die Verbrennung ist unbestritten. Sowohl das Wasser, als auch die meisten der sauerstoffhaltigen Substanzen sind polar und mischen sich nicht mit unpolaren Kohlenwasserstoffen, wie sie zum großen Teil in den Kraftstoffen enthalten sind. Eine Möglichkeit, das zweiphasige Gemisch aus einer polaren und einer unpolaren Komponente zu stabilisieren, sind Emulsionen. Emulsionen sind disperse Systeme mit einer inneren, dispergierten Phase, die in einer kohärenten Phase verteilt ist. Die Stabilisierung erfolgt entweder elektrostatisch oder sterisch. Elektrostatische Stabilisierung wird durch Verteilung stabilisierter Ladungen z.B. durch Zugabe von ionischen Emulgatoren erzeugt. Nichtionische, polymere Emulgatoren stabilisieren Emulsionen sterisch. Die Stabilität von Emulsionen ist von mehreren kinetischen Faktoren wie dem Dichteunterschied zwischen den beiden Phasen, Viskosität der kohärenten Phase, Grenzflächenviskosität, Verhinderung der Bewegung der Tröpfchen, z.B. durch flüssigkristalline Strukturen, abhängig¹⁹.

Cornet und *Nero* berichteten schon 1954 über systematische Untersuchungen des Effekts des im Diesel emulgierten Wassers auf die Effizienz von Dieselmotoren²⁰. Die Experimente wurden an einem General Motors Dieselmotor, Model 2-71 mit einer systematischen Wassergehalterhöhung von 1,16 bis 36% durchgeführt, festgehalten wurden spezifischer Kraftstoffverbrauch und Drehmoment. Durch die Zugabe von Wasser wurde eine Absenkung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs und gleichzeitige Erhöhung der Effizienz, d.h. höherer Drehmoment ab einem Wassergehalt von 5% festgestellt. *Velji et al.* stellten Reduzierungen der NO_x- CO- und Ruß-Emissionen mit zunehmenden Wasseranteilen fest²¹. Dabei wurde als Ursache für die geringere Bildung von NO_x die erniedrigte Verbrennungstemperatur aufgeführt. Der Einfluss der Wasser-Diesel Emulsionen auf die Anzahl- und Größen-Verteilung von Ruß-Partikeln wurde von *Mathis et al.*²² untersucht, während die Partikelanzahl im Nukleationsmodus gestiegen war, konnten diese ca. 10 nm großen Teilchen mit einem Transmissionselektronenmikroskop nicht detektiert werden. Als Ursache wurde die Vakuum-Desorption während der TEM-Aufnahmen vermutet, die Anzahl der Partikel im Akkumulationsmodus war reduziert.

¹⁹ Dörfler, 2002.

²⁰ Cornet and Nero, 1955.

²¹ Velji, Eichel, Rimmels and Haug, 1996.

²² Mathis, Mohr, Kaegi, Bertola and Boulouchos, 2005.

Emulsionen

Feuerman formulierte bereits 1979 eine Emulsion aus Benzin, Wasser und nichtionischen Tensiden und erzielte so bei der Verbrennung eine Reduzierung umweltschädlicher Abgase²³. *Boehmke (Bayer AG)* formulierte 1980 opaleszierende, bis zu Temperaturen von $T = -15^{\circ}\text{C}$ stabile Benzin- und Diesel-Emulsionen mit Carbonsäureamiden aus biogenen und synthetischen Fettsäuren und Alkoholen²⁴, zwei Jahre später, 1982, folgten Kraftstoff-Emulsionen mit einem nichtionischen Emulgator aus einem Anlagerungsprodukt von Ethylenoxid oder Propylenoxid an ein Carbonsäureamid mit 9-21 Kohlenstoffatomen in der hydrophoben Kette²⁵. *Alliger* fand 1981 eine Methode zur Produktion von Emulsionen mit Bunker Öl²⁶, welches als Treibstoff in der Schifffahrt Verwendung findet. Von der Firma Lubrizol wurde der Diesel-Emulsionstreibstoff PuriNOx mit 10 bis 20 % Wasser zur Verbesserung der Schadstoff- und Energiebilanz auf den Markt gebracht²⁷. Die Firma wirbt mit der Reduzierung der NO_x-Emission um 20 bis 30 % und der Rußpartikel um 50 bis 65 %. *Bock et al.* vermischten 1992 verschiedene Treibstoffe mit Wasser, kurz- und mittelkettigen Alkoholen mit Tensidkombinationen aus hydrophilen und hydrophoben Tensiden²⁸. Mit einem ganz anderen Ansatz entwickelte *Gunnerman* 1998 zweiphasige Treibstoffe mit hohen Wasseranteilen zwischen 20 und 80 %²⁹, welche technisch aufwendig in so genannten "rotary engines" verbrannt wurden. 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. *Genova et al.* stabilisierten 1992 Diesel-Kraftstoffe mit kleineren Wasseranteilen durch Glykolipide und große Anteile an mittelkettigen Alkoholen als Cotenside³⁰. Anschließend erweiterten sie 1993 diese wasserhaltigen Dieselmotorkraftstoffe um weitere Treibstoffarten³¹. *Aslachanov et al.*³² haben 1993 stabile, niedrigviskose, hochdispergierte (0,1 µm) Emulsionen aus Benzin- oder Dieselmotorkraftstoff

²³ Feuerman, 1979.

²⁴ Boehmke, 1980.

²⁵ Boehmke, 1982.

²⁶ Alliger, 1981.

²⁷ Matheaus, Ryan, Daly, Langer and Musculus, 2004.

²⁸ Bock, Robbins, Pace, Grimes, Sexton and Smith, 1992.

²⁹ Gunnerman, 1998.

³⁰ Genova, Blute and Pappa, 1992.

³¹ Genova and Pappa, 1993.

³² Aslachanov, Ortmann, Schwarzmann and Surgaj, 1994.

mit nur einem Tensid: quaternärem Ammoniumsalz des Fettsäureamids ($C_{21} + C_{30}$) hergestellt. Standversuche mit Benzin-Emulsionen zeigten eine um 5% verbesserte Wirtschaftlichkeit, Reduktion von Kohlenmonoxidemissionen, Stickoxidemissionen und eine höhere Oktanzahl des neuen Kraftstoffs. Die Firma Lubrizol entwickelte 2002 auf Basis aminneutralisierter Acylierungsreagenzien und nichtionischer Tenside stabilisierte Emulsionen mit Ammonium Nitrat als Cetanzahlverbesserer³³. *David* beschrieb 2002 klare stabile Emulsionen mit Emulgatormischungen aus Alkoholethoxylaten, Polyisobutylsuccinimiden, Sorbitanestern, Aminethoxylaten, Fettsäureaminen mit Zugabe von Ethylenglycol und Butoxyethanol³⁴. *Jakush et al.* formulierte 2004 für die Firma Clean Fuels Technology INC (USA) hochstabile inverse Wasser-Diesel Emulsionen, die in Australien durch die Shell AG vertrieben wurden³⁵. *Van de Berg et al.* synthetisierten 2007 Polymere auf Basis des Esters der Bernsteinsäure, die unter anderem ihre Anwendung als Stabilisatoren für Formulierung von Kraftstoff-Emulsionen (Kerosin, Benzin, Diesel, Heizöl, RME) finden sollten. Das Polymer wurde in Kombination mit Emulgatoren und stabilisierenden Komponenten eingesetzt. Der wässrigen Phase wurden Biozide und kurzkettige Alkohole zugegeben³⁶.

Mikroemulsionen

Mikroemulsionen aus Benzin, Kerosin, Diesel und Heizöl mit wasserlöslichen oktanzahlverbessernden und gefrierpunktniedrigenden Additiven und Tensidmischungen aus Salzen der Fettsäuren und Polyalkanolaminen, sowie nichtionischen Polyoxyalkylaten mit Nonylphenolen, Fettsäureamiden und Sorbitanestern wurden 1971 von *McCoy et al.* patentiert³⁷. Beachtenswert sind auch Kraftstoffentwicklungen mit geringen Wasser- und hohen Alkoholanteilen von *Bourrel et al.* von 1982³⁸, 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 Marktreife⁴⁴. *Schwab* entwickelte 1984 tieftemperaturstabile Wasser-Diesel

³³ Daly, Mullay and Schiferl, 2002.

³⁴ Martin, 2003.

³⁵ Jakush, Coleman, Endicott and Nikolov, 2004.

³⁶ Van de Berg, Lif and Uneback, 2007.

³⁷ McCoy and Eckert, 1975.

³⁸ Bourrel, Sanchez and Soula, 1982.

³⁹ Schwab, 1984.

⁴⁰ Schwab and Pryde, 1984.

⁴¹ Schwab and Pryde, 1985.

Mikroemulsionen mit einer Tensidkomposition aus Dimethylethanolamin und langkettigen Fettsäuren³⁹ 1984 und 1985 unterschiedlich zusammengesetzte alkohol- und wasserhaltige Pflanzenölmikroemulsionen für die motorische Verbrennung⁴⁰⁻⁴². *Hazbun et al.* haben bereits 1986 Kraftstoff-Mikroemulsionen mit *tert*-Butylalkohol als Hauptkomponente, kleinen Wasseranteilen von bis zu 7 Gew.% und Methanol entwickelt, wobei Tensidmischungen aus ionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt wurden⁴⁵. 1986 wurden von *Davis et al.* klare, stabile Lösungen auf Benzin-Basis mit Alkoholen, Nonylphenoethoxylaten und Wasser mit einer verbesserten Oktan-Zahl zum Patent angemeldet⁴⁶. In Neuseeland wurden von *Wenzel* 2003 verbrennungsverbessernde Mikroemulsionszusammensetzungen mit ionischen Tensiden aus Carbonsäuren, neutralisiert mit Ammoniak oder Harnstoff, und Alkohol entwickelt⁴⁷. Die Solubilisierung von Alkoholen mit Restwasser, mit einem Wasseranteil in der Gesamtmischung von maximal 1,2 Gew.%, in Form von Mikroemulsionen war das Primärziel von *Akhmed*⁴⁸ und *Lif*⁴⁹ (2003, 2004), wobei es im ersten Fall durch Zugabe von Fettalkoholethoxylaten und Polymeren gelang, im zweiten Fall mit aminhaltigen Tensiden. *David* meldete 2006 Wasser-in-Öl Mikroemulsionen mit amphoteren Tensiden, Fettsäureamidoalkylbetainen, und Cotensiden wie Alkoholethoxylaten, Alkylaminoxiden, ethoxylierten Fettsäureaminen zum Patent an, die aufgrund der kleinen Wasserdomänengröße (<0,1 µm) hemmend auf das Wachstum von Wasserorganismen wirken⁵⁰.

1.4 Zielsetzung

In ersten Untersuchungen wasserhaltiger Mikroemulsionskraftstoffe wurden die vermuteten positiven Auswirkungen von Mikroemulsionskraftstoffen auf das Abgasverhalten und den Kraftstoffverbrauch von Dieselmotoren bestätigt^{51, 52}. Ziel dieser Arbeit lag daher in der Entwicklung von Mikroemulsionskraftstoffen mit verbesserten, anwendungsorientierten Charakteristiken. Als wichtigster Formulierungsparameter einer

⁴² Schwab and Pryde, 1985,⁴³ Schwab, 1997.

⁴⁴ Schmelzle, Bernaud and Schulz, 2000.

⁴⁵ Hazbun, Schon and Grey, 1988.

⁴⁶ Davis and Sung, 1986.

⁴⁷ Wenzel, 2003.

⁴⁸ Akhmed, 2003.

⁴⁹ Lif, 2004.

⁵⁰ Martin, 2007.

⁵¹ Nawrath, 2007.

⁵² Rottländer, 2007.

Mikroemulsion wird die für die vollständige Solubilisierung der wässrigen und öligen Komponenten benötigte Tensidmenge angesehen. Die Minimierung des Tensidanteils oder Maximierung der Effizienz der Wasser-Diesel Mikroemulsionen sollte durch Tensid-Screening und Variation der Zusammensetzung der Tensidkomponente erreicht werden. Der Einsatz von Mikroemulsionskraftstoffen in der motorischen Verbrennung stellt weitere Anforderungen an Mikroemulsionskraftstoffe. Bei geringen Tensidmengen sollten die Systeme über einen weiten Temperaturbereich, von mindestens 0°C bis 100°C, einen thermodynamisch stabilen einphasigen Bereich aufweisen. Diese Temperaturinvarianz gewährleistet sowohl eine problemlose Lagerung, als auch einen störungsfreien Betrieb des Einspritzsystems bei einer mittleren Betriebstemperatur von ca. 80°C. Die Untersuchung des Einflusses gefrierpunktniedrigender Additive auf das Phasenverhalten der Standardsysteme sollte eine Optimierung der einsatzfähigen Mikroemulsionskraftstoffe ermöglichen. Im Hinblick auf Modifizierung der Einspritzanlagen in Richtung betriebspunktabhängige Wasserdosierung sollten Mikroemulsionskraftstoffe mit einer beschleunigten Bildungskinetik entwickelt werden. Als nächstes sollte die Korrosivität der bisherigen Formulierungen durch Ersatz des für die Ausbildung des ionischen Tensides durch Neutralisation der Ölsäure verwendeten Ammoniaks durch alternative Aminbasen drastisch reduziert werden. Mikroemulsionsbildende Additive sollten angesichts der knapper werdenden fossilen Rohstoffe auf nachwachsenden Rohstoffen basieren. Letztendlich sollten die mit Dieselmotoren erreichten Ergebnisse auch auf biogene Kraftstoffe, wie RME und BTL, übertragen werden. Die Strukturaufklärung der Wasser-Diesel Mikroemulsionen mittels Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen, Transmissionselektronenmikroskopie und Leitfähigkeitsmessungen sollte Aufschluss über die Größe und Beschaffenheit der Wasserdomänen im Kraftstoff und der tensidischen Grenzfläche liefern.

In motorischen Untersuchungen sollten Fragen bezüglich des Einflusses der innermotorischen Parameter, wie Variation des Einspritzdruckes, des Einspritzzeitpunktes und der Abgasrückführrate, auf den Mikroemulsionsbetrieb geklärt werden. Darüber hinaus sollten die Differenzen im Abgasverhalten des Motors mit emulgierten und mikroemulgierten Kraftstoffen im dynamischen und stationären Betrieb festgestellt werden. Die detaillierte Erforschung der Anzahl und der Größenverteilung der emittierten Partikel und deren chemischer Zusammensetzung sollte die gemessene Minderung des Rußpartikelaustrages untermauern.

Im Folgenden werden die für das Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen zu Mikroemulsionen und zur innermotorischen Verbrennung dargestellt. In den Kapiteln 3, 4 und 5 werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur Formulierung der Wasser-Kraftstoff Mikroemulsionen, zur Strukturaufklärung und zu motorischen Tests vorgestellt und diskutiert. In einem 6. Kapitel finden sich eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick. Anschließend wird im Kapitel 7 das experimentelle Vorgehen beschrieben. Im Anhang befinden sich eine vollständige Auflistung der Messdaten und das Literaturverzeichnis.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene, nanostrukturierte Flüssigkeiten, die aus mindestens drei Komponenten Öl, Wasser und Tensid bestehen. Als Tenside werden allgemein niedermolekulare Verbindungen bezeichnet, deren Moleküle einen hydrophilen (polaren) und einen hydrophoben (unpolaren) Teil enthalten. Aufgrund des Molekülaufbaus haben Tenside einen amphiphilen Charakter. Amphiphil bedeutet aus dem Griechischen übersetzt „beides liebend“. Ein Amphiphil wirkt als Lösungsvermittler zwischen polaren und unpolaren Komponenten, wie z.B. Wasser und Öl. Durch die Adsorption des Amphiphils an die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl organisieren sich die Tenside in Form eines Tensidfilms, und trennen so Wasser- und Öldomänen voneinander. Dabei entstehen nanodispers⁵³ strukturierte Mischungen. Parameter wie Druck, Temperatur, Art und Anzahl der Komponenten bestimmen dabei das Erscheinungsbild und die Größe der Struktur.

Auf Basis der im Folgenden vorgestellten Grundlagen zu Mikroemulsionen, deren strukturellem Aufbau und dem Einfluss unterschiedlicher Komponenten auf das temperaturabhängige Phasenverhalten werden in dieser Arbeit alternative, mikroemulgierte, wasserhaltige Kraftstoffe formuliert. Die Kenntnis der wichtigen Motorkenngrößen und Mechanismen der Schadstoffbildung erlauben die Interpretation der Ergebnisse der motorischen Abgasuntersuchungen der Mikroemulsionskraftstoffe. Ein Überblick über die innermotorischen Maßnahmen zur Schadstoffreduktion und über die bereits vorhandenen Abgasnachbehandlungstechnologien erlaubt eine Beurteilung der mit den Mikroemulsionskraftstoffen erzielten Verbesserungen im Verbrennungsprozess bezüglich der Schadstoffbildung.

⁵³ Strey, 1994.

2.1.1 Das Phasenverhalten

Das komplexe temperaturabhängige Phasenverhalten von ternären bzw. pseudoternären Mikroemulsionen wird systematisch in zweidimensionalen Schnitten durch das Phasenprisma untersucht. Das Phasenverhalten eines solchen Dreikomponentensystems lässt sich verstehen, wenn zunächst die drei binären Phasendiagramme Wasser (A) – Öl (B), Wasser (A) – Tensid (C) und Öl (B) – Tensid (C) betrachtet werden. Die Mischungslücken der drei binären Systeme unterscheiden sich in ihrer Ausdehnung sowohl auf der Zusammensetzungs-, als auch auf der Temperaturskala. Die Mischungslücke des Systems Wasser (A) – Öl (B) erstreckt sich über den ganzen experimentell zugänglichen Temperaturbereich (Abbildung 2-1).

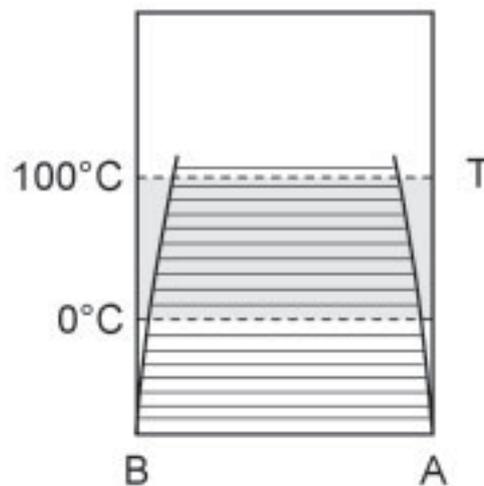


Abbildung 2-1: Die Mischungslücke des binären Systems Wasser (A) – Öl (B) ⁵⁴.

Das binäre System Öl (B) – Tensid (C) (Abbildung 2-2) weist ebenfalls eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Endpunkt cp_{α} bei der Temperatur T_{α} auf. Der kritische Punkt (cp_{α}) liegt für nichtionische Tenside jedoch innerhalb des Messfensters (0-100°C) oder sogar noch unter 0 °C. In Systemen mit ionischen Tensiden liegt die untere Mischungslücke des Öl – Tensid Systems deutlich unter dem Schmelzpunkt der Mischung. Sowohl nichtionische als auch ionische Tenside sind bei niedrigen Temperaturen im Öl löslich. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Tensids im Öl zu.

⁵⁴

Kahlweit and Strey, 1985.

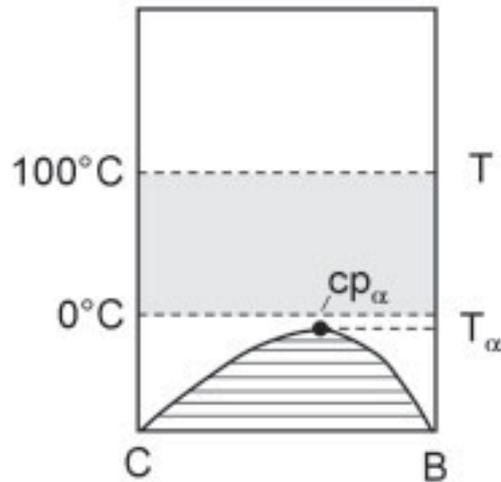


Abbildung 2-2: Die Mischungslücke des binären Systems Tensid (C) – Öl (B) ⁵⁴.

Das Phasendiagramm Wasser (A) – Tensid (C) hängt stark von der Art des Tensids ab. Im Phasendiagramm des binären Systems A – C eines kurzkettigen nichtionischen Tensids ist eine untere und eine obere Mischungslücke zu finden (Abbildung 2-3). Da die untere Mischungslücke bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes liegt, spielt sie bei der Diskussion des Phasenverhaltens keine Rolle. Die obere Mischungslücke schließt sich am unteren kritischen Endpunkt cp_β bei einer Temperatur T_β , die Lage der Mischungslücke ist von der Hydrophilie des Tensids abhängig. Innerhalb des messbaren Bereichs wird das nichtionische Tensid also mit zunehmender Temperatur hydrophober und mit abnehmender Temperatur hydrophiler.

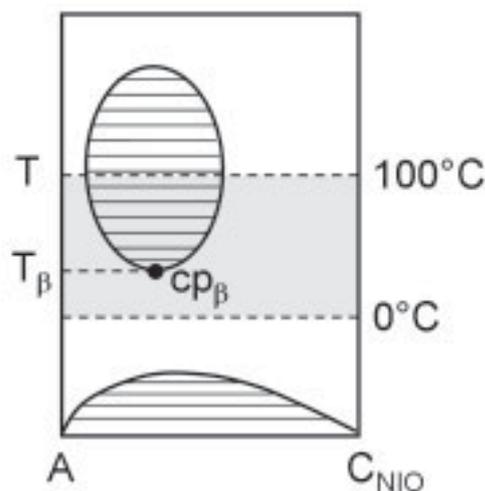


Abbildung 2-3: Die Mischungslücke des binären Systems Wasser (A) – nichtionisches Tensid (C)

Langkettige nichtionische Tenside hingegen bilden mit Wasser vielfältige Mischphasen ⁵⁵. Geht man von der wasserreichen Seite aus und überschreitet die kritische

⁵⁴ Ibid.

⁵⁵ Strey, Jahn, Porte and Bassereau, 1990.

Mizellenkonzentration (cmc), so findet man reguläre Mizellen. Mit steigender Tensidkonzentration bilden sich flüssigkristalline Phasen: zunächst eine schwammartige bikontinuierliche L_3 -Phase, gefolgt von hochgeordneten lamellaren (L_α), kubischen (V_1) und hexagonalen (H_1) Phasen. Bei sehr hoher Tensidkonzentration findet man einen inversmizellaren Bereich (L_2).

Wie aus der Abbildung 2-4 ersichtlich, fehlt bei ionischen Tensiden im binären Phasendiagramm A – C die obere Mischungslücke. Die untere Mischungslücke ist deutlich ausgeprägter als bei einem nichtionischen Tensid und ragt weit über 0°C in den Messbereich hinein.

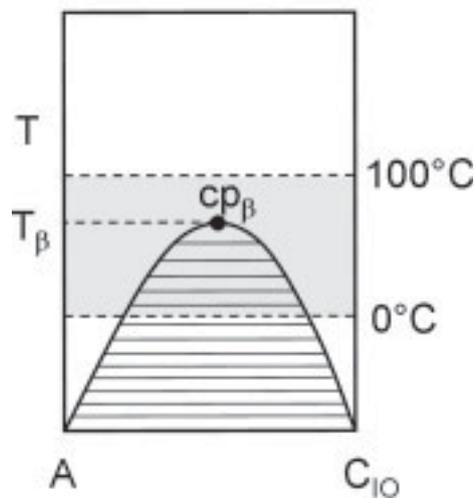


Abbildung 2-4: Die Mischungslücke des binären Systems Wasser (A) – ionisches Tensid (C)

Ähnlich den nichtionischen Tensiden bilden langkettige ionische Tenside in wässrigen Lösungen flüssigkristalline Phasen. Ausführlich kann das Phasenverhalten des binären Randsystems Wasser (A) – ionisches Tensid (C) am Beispiel einer Seife, Natriumsalz der Myristinsäure mit einer Kohlenstoffkettenlänge: C_{14} , betrachtet werden. Das Phasendiagramm des binären Systems Wasser – Natriummyristat wurde 1976 von *Madlmont* und *Perron*⁵⁶ mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) ermittelt. Abbildung 2-5 zeigt die auftretenden Phasen als Funktion der Konzentration und der Temperatur. Bei hohen Temperaturen liegt eine mizellare Lösung vor (isotropic liquid). In mittleren Temperaturbereichen findet man doppelbrechende Phasen, die als Neat- oder als Middle(M)-Phase bezeichnet werden. Bei der Neat-Phase handelt es sich um eine lamellare Phase L_α , bei der M-Phase um eine hexagonale Phase H_1 . Die lamellare Phase ist aus Tensiddoppelschichten aufgebaut, die zwei Wasserschichten voneinander trennen. Durch ihren lamellenartigen Aufbau sind sie optisch anisotrop. Die hexagonale Phase H_1 ist aus

⁵⁶ Madlmont and Perron, 1976.

stäbchenförmigen Aggregaten aufgebaut, bei denen die Kohlenwasserstoffreste der Tenside nach innen orientiert sind und die hydrophilen Kopfgruppen den äußeren Teil des Zylinders bilden. Die Stäbchen besitzen eine Vorzugsrichtung und hinsichtlich ihrer langen Achsen eine hexagonale Fernordnung. Wie die Struktur der lamellaren Phase ist die hexagonale Phase optisch anisotrop und doppelbrechend.

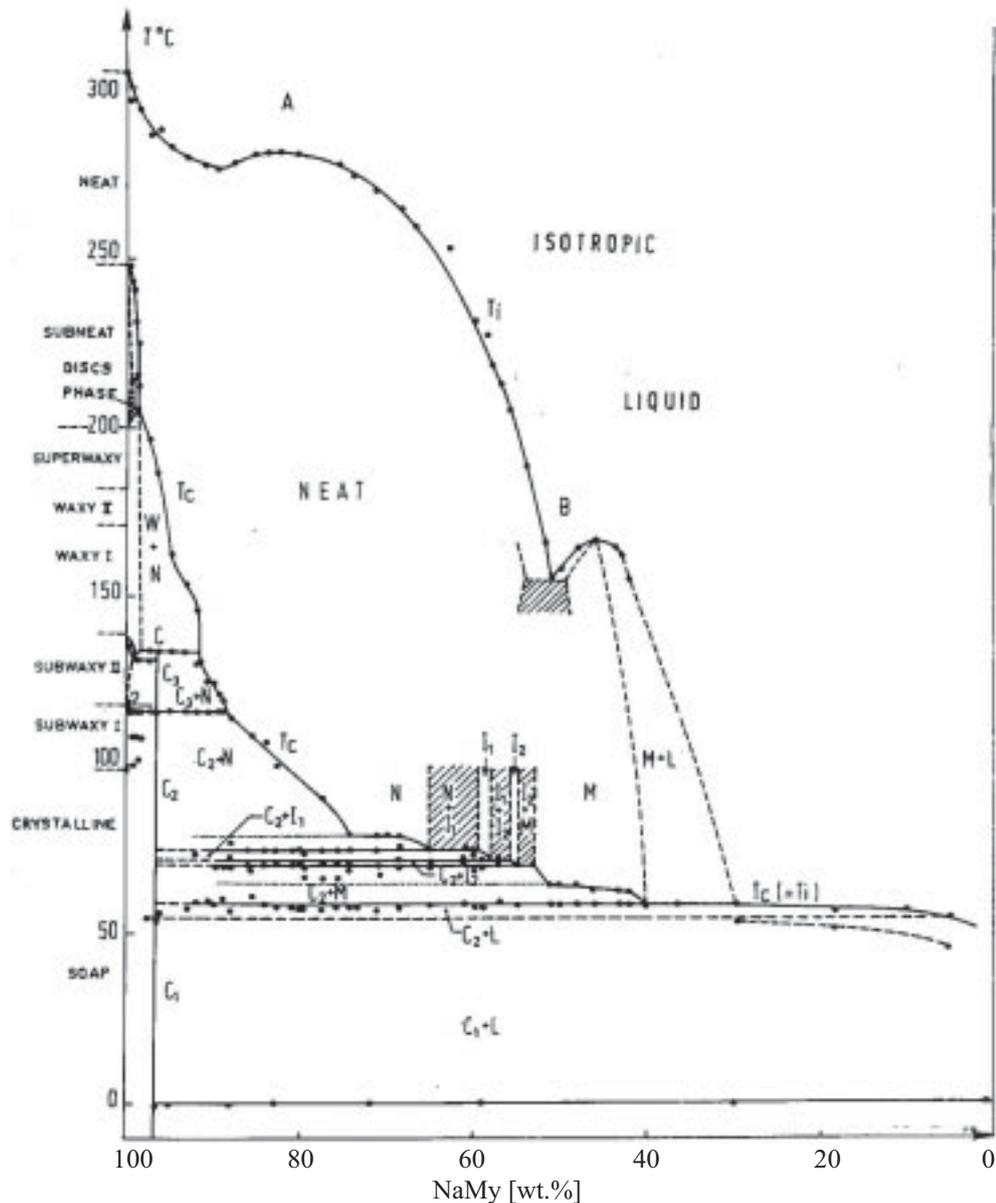


Abbildung 2-5: Phasendiagramm des Systems Wasser - Natriummyristat, bestimmt mittels Differenzthermoanalyse⁵⁶.

Die Sättigungskonzentration des Natriummyristats liegt noch unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc); unter diesen Bedingungen kann die Seife keine Mizellen bilden und verhält sich wie ein schwerlöslicher Feststoff. Beim Erwärmen steigt die Sättigungskonzentration so weit an, dass die cmc erreicht wird. Da die Seife in der

⁵⁶

Ibid.

mizellaren Form sehr gut wasserlöslich ist, kommt es bei Erreichen der entsprechenden Temperatur zur spontanen Mizellbildung und innerhalb weniger Temperaturgrade zu einer völligen Auflösung des Bodenkörpers. Die Phasengrenze des Übergangs von der kristallinen in die mizellare Form wurde zur Ehren des Entdeckers „Krafft-Phasengrenze“ und die Temperatur, bei der 1 Gew.% des Tensids vollständig gelöst wird, „Krafft-Punkt“ genannt⁵⁷. Die Krafft-Phasengrenze liegt für Natriummyristat bei ca. 55°C. Der Krafft-Punkt wurde später von *Wen* und *Franses*⁵⁸ durch visuelle Beobachtung des Phasenübergangs bei $T = 42 \pm 3^\circ\text{C}$ gefunden, was in der Arbeit von *Bemert*⁵⁹ bestätigt werden konnte.

Mit steigender Größe des Gegenions steigt auch die Löslichkeit der Seifen im Wasser. Zum Beispiel sind Kalium- und Ammoniumseifen in Wasser leichter löslich als die Natriumseifen. Besonders kritisch ist die Anwendung von Seifen, zu denen prinzipiell auch die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Tenside (Ammonium- und Amin-Salze der Ölsäure) gehören, in hartem Wasser. Hier bildet sich ein schwerlöslicher Niederschlag, der aus Calcium- und Magnesiumsalzen der entsprechenden Fettsäuren besteht⁶⁰. Auch aus diesem Grund soll für die Wasser-Kraftstoff Mikroemulsionen entionisiertes Wasser verwendet werden.

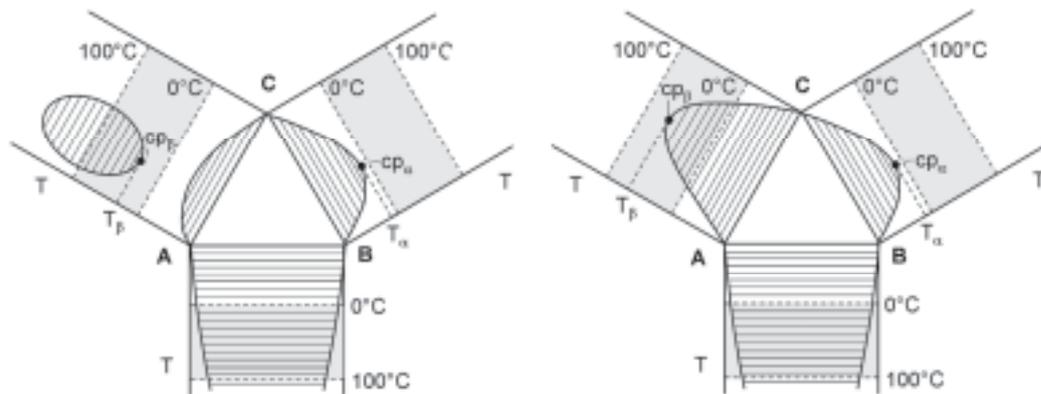


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der drei binären Phasendiagrammen: Wasser (A) – Öl (B), Wasser (A) – Tensid (C) und Öl (B) – Tensid (C)⁶¹ für ein nichtionisches (links) und ionisches (rechts) Tensidsystem. In den Mischungslücken sind sowohl die Konnoden als auch die kritischen Punkte eingezeichnet⁶².

Der Übergang zur Betrachtung eines ternären Systems Wasser (A) – Öl (B) – Tensid (C) ist in Abbildung 2-6 gezeigt. Die binären Randsysteme sind an den Seiten der

⁵⁷ Laughlin, 1994.

⁵⁸ Wen and Franses, 2000.

⁵⁹ Bemert, 2005.

⁶⁰ K. Kosswig, 1993.

⁶¹ Kahlweit, Strey and Busse, 1990.

⁶² Kosswig and Stache, 1993.

Gibbsschen Phasendreiecke angeordnet. Ein Gibbssches Phasendreieck zeigt die konzentrationsabhängige Phasenabfolge eines ternären Systems bei einer konstanten Temperatur.

Klappt man die binären Phasendiagramme der einzelnen binären Systeme zusammen, indem man die Temperaturachse vertikal anordnet, erhält man die in Abbildung 2-7 gezeigten Gibbsschen Phasenprismen. Diese bestehen aus aufeinander gestapelten Gibbsschen Dreiecken, die jeweils einen isothermen (horizontalen) Schnitt durch das Phasenprisma darstellen. In ihnen repräsentieren die fettgedruckten Linien die Binodalen. Die dünnen Linien entsprechen den Konnoden, die die korrespondierenden Gleichgewichtsphasen verbinden. Die beiden Gleichgewichtsphasen haben die gleiche

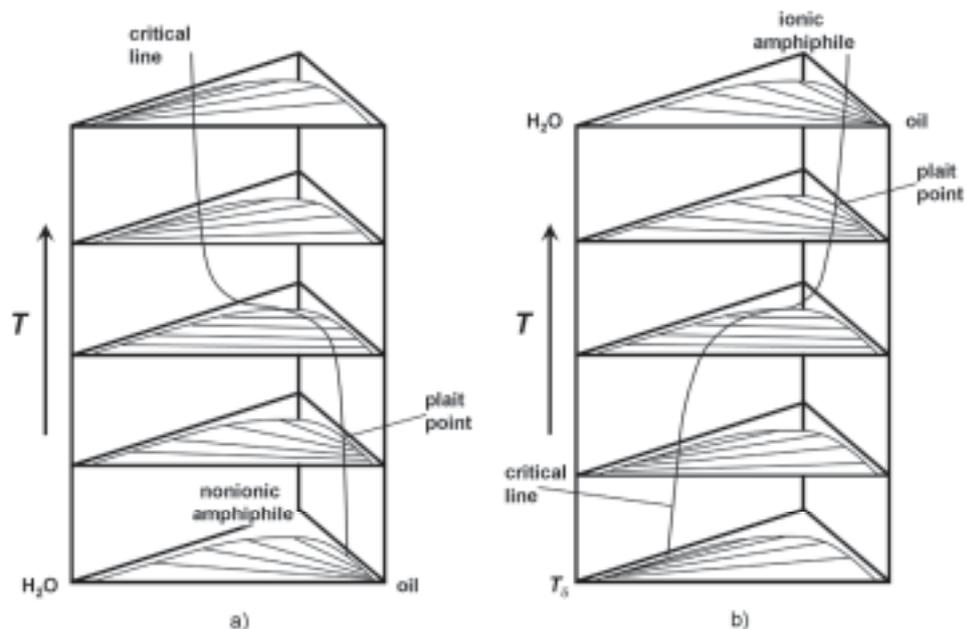


Abbildung 2-7: Schematisches Gibbssches Phasenprisma eines ternären Systems; a) nichtionisches Tensid¹⁸; b) ionisches Tensid⁶³.

Zusammensetzung am kritischen Punkt (plait point). Den Temperaturverlauf der kritischen Punkte zeigt die kritische Linie (critical line). Bei ionischen Tensiden verläuft die kritische Linie von der wasserreichen zur ölreichen Seite mit steigender Temperatur. Genau umgekehrt ist das Verhalten bei nichtionischen Tensidsystemen. Beide Systeme befinden sich noch vor dem trikritischen Punkt, d.h. ein Dreiphasengebiet tritt nicht auf⁶⁴.

Setzt man amphiphilere Tenside oder andere Öle ein, wird der trikritische Punkt passiert und ein Dreiphasengebiet entsteht. In Abbildung 2-8 ist die Entstehung des Dreiphasengebiets bei Variation der Kohlenstoffkettenlänge des Öls schematisch durch die

⁶³ Kahlweit, Strey, Schomäker and Haase, 1989.

¹⁸ Kahlweit, Strey, Haase and Firman, 1988.

⁶⁴ Kahlweit, Strey and Firman, 1986.

Projektion der kritischen Linie auf die Frontseite des Phasenprismas dargestellt. Erhöht man die Kettenlänge des Öls in dem System Wasser – Öl – nichtionisches Tensid, so bleibt das Wasser – Tensid System unverändert, jedoch erhöht sich T_α , welches die Fähigkeit vom nichtionischen Tensid verstärkt, sich aus der Wasserphase zurückzuziehen und in der Ölphase anzureichern. Gleichzeitig wandert der Wendepunkt zu höheren Temperaturen, was die Krümmungsspannung der kritischen Linie erhöht. Bei einer gewissen Kohlenstoffkettenlänge bricht die kritische Linie am trikritischen Punkt, wodurch ein Dreiphasengebiet entsteht. Bei den ionischen Tensiden bewirkt die Erhöhung von T_α die Fähigkeit des Tensids aus der Ölphase in die Wasserphase überzugehen.

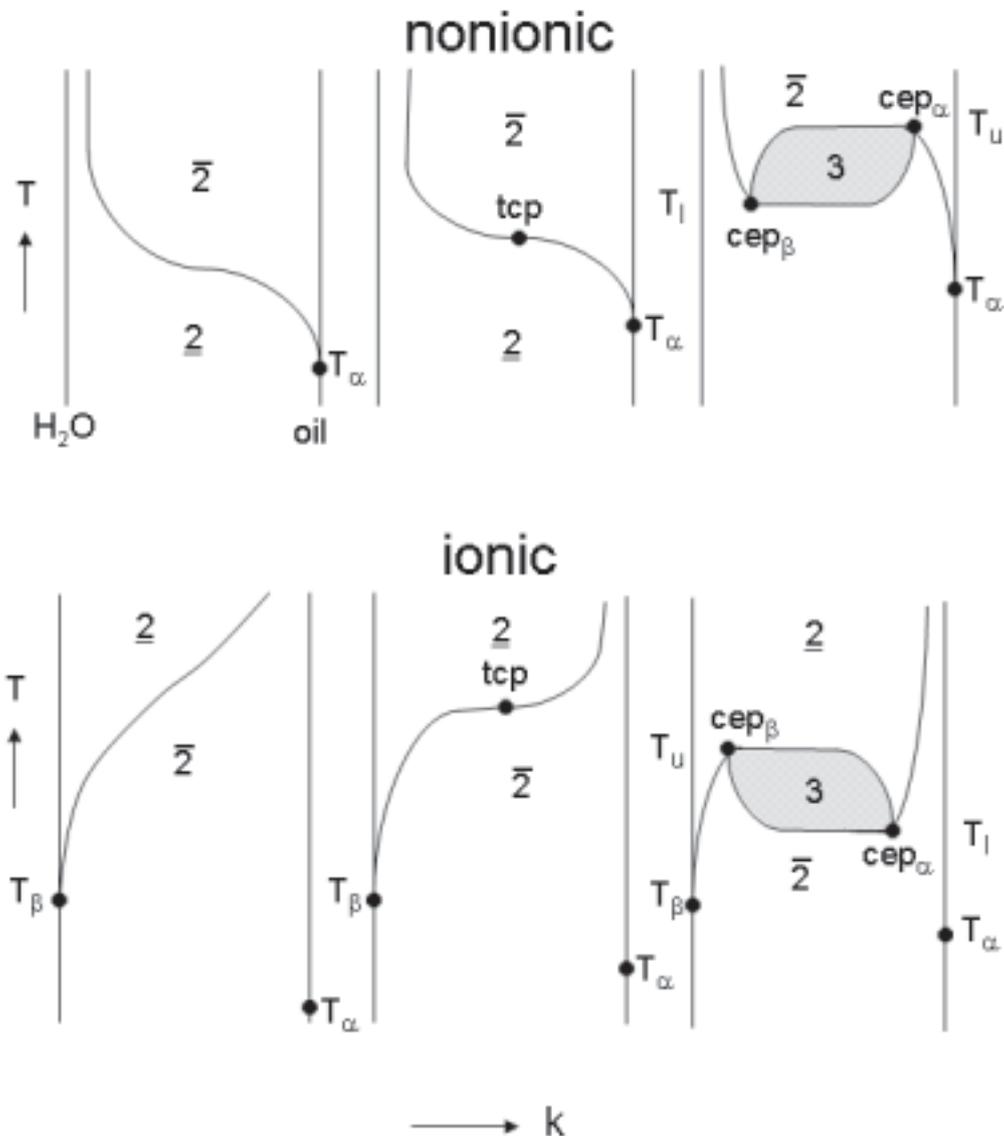


Abbildung 2-8: Die Ausbildung des Dreiphasengebiets durch die Brechung der kritischen Linie im trikritischen Punkt in Abhängigkeit von der Kettenlänge k der Kohlenwasserstoffe der Ölphase; oben für nichtionische Tensidsysteme, unten für ionische Tensidsysteme (schematisch) ⁶³. Der Einfluss des Tensids und des Öls.

⁶³ Kahlweit, Strey, Schomäker and Haase, 1989.

2.1.2 Fischeschnitt

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens ternärer H_2O – Öl – Tensid Systeme hat es sich als sinnvoll erwiesen, Schnitte durch das oben dargestellte Phasenprisma durchzuführen⁶¹. In dieser Arbeit wurden Schnitte bei einem konstanten Wasser (A) zu Öl (B) Massen- bzw. Volumenverhältnis durch das Phasenprisma durchgeführt. Da die Phasengrenzen eines solchen Schnitts oft die Form eines Fisches besitzen, wird dieser auch als „Fischeschnitt“ bezeichnet (Abbildung 2-9).

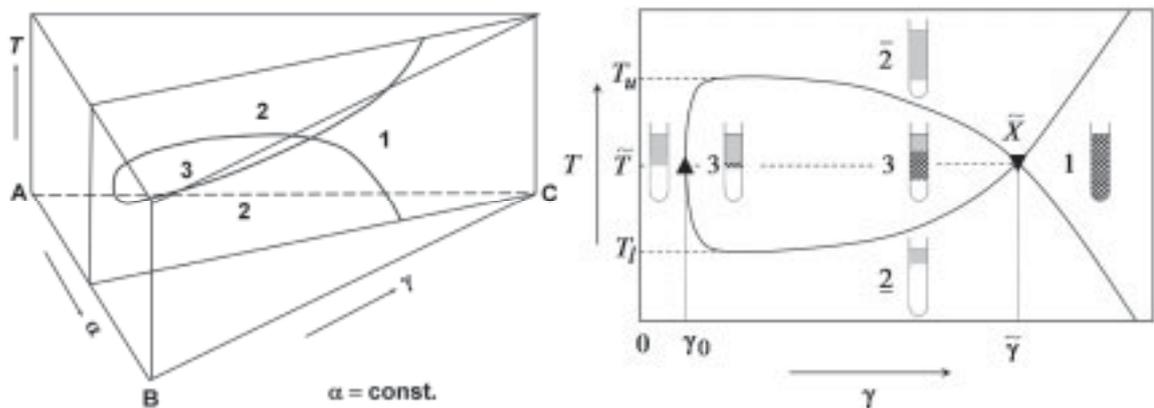


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung eines vertikalen Schnitts durch das Phasenprisma eines tensidhaltigen Mehrkomponentensystems beim konstanten Wasser /Öl-Verhältnis⁶¹. 1 – Einphasengebiet, 2 – Zweiphasengebiet, 3 – Dreiphasengebiet; Phasenprisma mit dem Fisch-Schnitt (links), $T(\gamma)$ Schnitt für das System Wasser - Öl – nichtionisches Tensid (rechts).

Abbildung 2-9 (rechts) zeigt schematisch das Phasenverhalten eines Wasser – Öl – Tensid - Systems in einem „Fischeschnitt“. Oberhalb des Tensidmassenbruchs γ_0 bildet sich bei einer unteren charakteristischen Temperatur, T_l , ein Dreiphasengebiet (3) aus, das oberhalb einer zweiten charakteristischen Temperatur, T_u , verschwindet. Innerhalb dieses Gebiets koexistiert eine bikontinuierlich strukturierte, tensidreiche Mikroemulsionsphase mit einer Wasser- und einer Ölexzessphase. Die temperaturabhängige Ausdehnung des Dreiphasengebietes wächst mit steigender Tensidmenge, bevor sie dann wieder abnimmt (Fischform) und schließlich am Fischschwanzpunkt auf das Einphasengebiet (1) trifft. Dieser Punkt, der durch die Temperatur \tilde{T} und den Tensidmassenbruch $\tilde{\gamma}$ charakterisiert ist, wird als \tilde{X} -Punkt bezeichnet. Er gibt die Bedingungen an, bei denen mit der kleinsten Tensidmenge eine einphasige Mikroemulsion hergestellt werden kann. \tilde{T} wird daher auch als optimale Wirkungstemperatur des Tensids bezeichnet.

Bei Temperaturen unterhalb des Dreiphasengebiets bilden sich bei Verwendung eines nichtionischen Tensids bei tiefen Temperaturen Öl-geschwollene Mizellen in einer

⁶¹ Kahlweit, Strey and Busse, 1990.

kontinuierlichen Wasserphase, die mit einer tensidarmen Ölexzessphase koexistieren (2). Bei Temperaturen oberhalb des Dreiphasengebietes koexistiert eine tensidreiche Ölphase mit Wasser-geschwollenen Mizellen mit einer tensidarmen Wasserexzessphase ($\bar{2}$). \tilde{T} wird daher auch Phaseninversionstemperatur genannt; sie entspricht ungefähr dem Mittelwert aus den oben erwähnten Temperaturen T_1 und T_u .

Das gleiche Phasendiagramm ergibt sich bei Verwendung ionischer Tenside, nur ist die Verteilung des Tensids in der Wasser- und Ölphase als Funktion der Temperatur invers. Während bei tiefen Temperaturen Wasser-geschwollene Mizellen und eine vorliegen Wasserexzessphase ($\bar{2}$), findet man bei hohen Temperaturen Öl-geschwollene Mizellen mit einer Ölexzessphase (2).

2.1.3 Nichtionische Systeme

Alkylpolyglykoether

Die Lage des \tilde{X} -Punktes für ein gegebenes System ist unter anderem abhängig vom molekularen Aufbau und somit von der Hydrophilen-Lipophilen-Balance des Tensids. Systeme mit nichtionischen Tensiden (z.B.: *n*-Alkylpolyglykoether mit der allgemeinen Strukturformel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{i-1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j\text{H} = \text{C}_i\text{E}_j$, *i* bezeichnet die Anzahl der Kohlenstoffatome in der hydrophoben Kette und *j* die Anzahl der Ethoxygruppen im

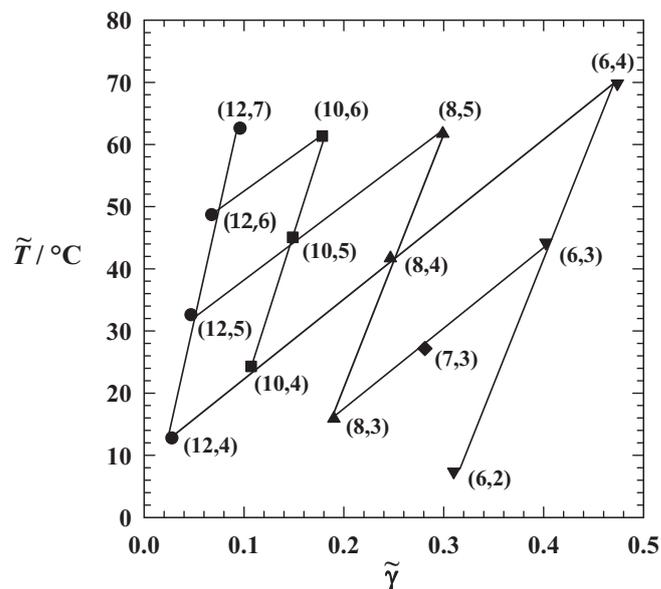


Abbildung 2-10: Die Lage der \tilde{X} -Punkte in den Systemen $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Octan} - n\text{-Alkylpolyglykoether } \text{C}_i\text{E}_j$ (Bezeichnung im Diagramm (i, j) bei $\phi = 0.5$ ⁶⁵).

⁶⁵ Burauer, Sachert, Sottmann and Strey, 1999.

hydrophilen Molekülteil) folgen systematischen linearen Trends, die in Abbildung 2-10 basierend auf dem System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_i\text{E}_j$ dargestellt sind. Mit Erhöhung der Kohlenstoffkettenlänge i des Tensids wird das Tensid hydrophober und effizienter und die Lage des \tilde{X} -Punktes verschiebt sich zu kleineren Tensidmassenbrüchen γ und niedrigeren Temperaturen. Die Erhöhung der Hydrophilie des Tensids erfolgt durch eine zunehmende Anzahl an Ethoxygruppen j , wodurch die Lage des \tilde{X} -Punktes zu höheren Temperaturen verschoben wird und bei konstanter Kohlenstoffkettenlänge nimmt die Effizienz des Systems geringfügig ab⁶⁵.

Bei Verwendung von chemisch reinen Tensiden erscheinen die Phasengrenzen bezüglich der Phaseninversionstemperatur symmetrisch. Für die praktische Anwendung werden kostengünstigere technische Analoga verwendet. Technische Tenside haben im Gegensatz zu chemisch reinen Tensiden keine homogene Zusammensetzung.

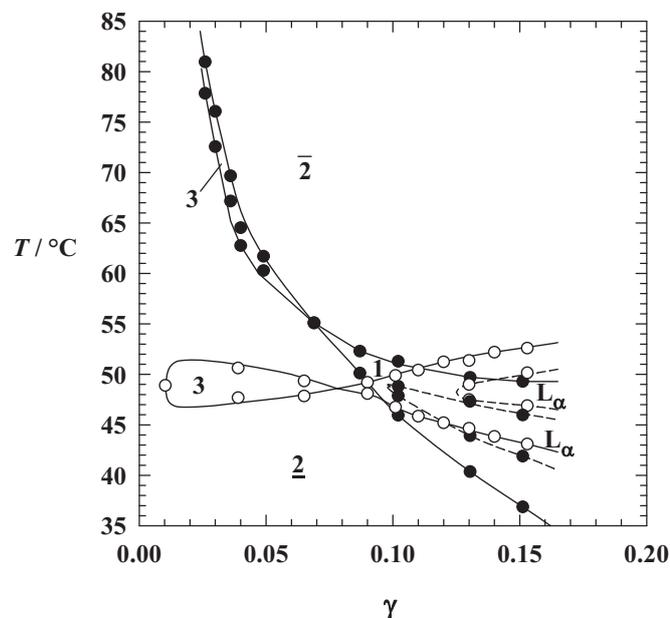


Abbildung 2-11: Die leeren Kreise stellen das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ bei $\phi = 0.5$ dar. Die vollen Kreise stellen das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{DA-6}$ bei $\phi = 0.5$ dar, wobei DA-6 ein technisches C_{12}E_6 ist. Das Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{DA-6}$ weist mit abnehmenden γ eine nach oben gebogene Form auf⁶⁶.

Für die technischen n -Alkylpolyethylenglykoether C_iE_j , ergibt sich eine glockenförmige Verteilung der C-Kettenlänge i bzw. der Anzahl der EO-Gruppen j mit einem Maximum, das in i und j angegeben wird. Aufgrund der Abweichungen der monomeren Löslichkeit der einzelnen Komponenten in Öl- und Wasser-Phase treten Extraktionseffekte auf und als Resultat deformieren sich die Phasengrenzen. Abbildung

⁶⁵ Burauer, Sachert, Sottmann and Strey, 1999.

⁶⁶ Jakobs, Sottmann and Strey, 2000.

2-11 zeigt ein Beispiel der Extraktion der hydrophoberen Tensidkomponenten in die ölige Phase, wodurch sich die Zusammensetzung des Tensidfilms ändert, er wird mit steigender Verdünnung, d.h. abnehmendem Tensidanteil, hydrophiler und die Phasengrenzen verschieben sich zu höheren Temperaturen⁶⁶.

Stickstoffhaltige Tenside

Für die Formulierung von Mikroemulsionen mit nichtionischem Phasenverhalten muss das Amphiphil eine funktionelle Gruppe mit hoher Affinität für Wasser und eine mit hoher Affinität für Öl aufweisen. Die Sauerstoffatome der hydrophilen Kopfgruppen der Alkylpolyglykoether sind in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser einzugehen und so bei tiefen Temperaturen in der Mikroemulsion den Phasenzustand $\underline{2}$ (Öl in Wasser Mizellen) auszubilden. Betrachtet man die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen, so findet man, dass die Stärke der N-HOH Brückenbindung um 4-5 kcal höher als die der O-HOH Brückenbindung liegt. Die Eigenschaften der amphiphilen Verbindungen, in deren molekularer Struktur ein Stickstoffatom enthalten ist, wurden bereits von *Winsor*⁶⁷ untersucht. Er beschreibt die Phasenübergänge im ionischen System, die durch Zugabe von *n*-Nonylamin als Cotensid induziert werden. *Wormuth und Kaler*⁶⁸ benutzten ein phänomenologisches Mikroemulsions-Modell von *Kahlweit et al.*⁶⁹⁻⁷¹ um die Hydrophilie von Amin-Amphiphilen ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_i\text{NH}_2 = \text{C}_i\text{NH}_2$) in Öl und Wasser Mischungen zu beschreiben. Sie folgerten für die Amin-Gruppe die höchste Hydrophilie von den einfachsten polaren Kopfgruppen, einen viel stärkeren amphiphilen Charakter als der der analogen ethoxylierten Alkohole und eine starke Abhängigkeit des Phasenzustands der Systeme Wasser – Amin – Öl vom pH-Wert. Weiterhin können primäre Alkylamine an dem Stickstoffatom alkoxyliert werden. Die resultierenden Alkylaminethoxylate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_i\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j\text{H} = \text{C}_i\text{NE}_j$) zeigen in Bezug auf die mizellare Thermodynamik, Größe und makroskopische Phasenstabilität ähnliche Eigenschaften wie die Alkylphenoethoxylate⁷². Alkylphenoethoxylate zeigen zwar hervorragende tensidische Eigenschaften und erlauben die Formulierung von hocheffizienten Mikroemulsionen, sind aber in der Verwendung eingeschränkt aufgrund der endokrinen Wirksamkeit der Abbauprodukte⁷³.

⁶⁶ Jakobs, Sottmann and Strey, 2000.

⁷² Gotch, Loar, Reeder and Glista, 2008.

⁷³ European and Parliament, 2003.

2.1.4 Ionische Systeme

Die hydrophile Gruppe eines ionischen Tensids besteht aus dem Tensidion mit entsprechendem Gegenion und ist in der Lage in polaren Lösungsmitteln zu dissoziieren. Während das Tensidion an den hydrophoben Teil kovalent gebunden bleibt, löst sich das Gegenion. Tenside mit einem positiv geladenen Tensidion werden kationische Tenside genannt (z.B.: Alkylammoniumsalze, Alkylsulfoniumsalze), Tenside mit einem negativ geladenen Tensidion – anionische Tenside (z.B.: Sulfonate, Carboxylate). Die Präsenz des Gegenions in unmittelbarer Nähe der tensidischen Grenzschicht wirkt sich auf diese stabilisierend aus. Die stabilisierende Wirkung der Gegenionen besteht in der Reduktion der repulsiven Kräfte zwischen den geladenen hydrophilen Kopfgruppen der Amphiphile. Dieser Effekt wird auch als Gegenionenkondensation bezeichnet. Die Gegenionenkondensation bei organischen Gegenionen wurde von *Jansson und Stilbs*⁷⁴ in Abhängigkeit von der Struktur des Gegenions in mizellaren Lösungen untersucht. Mit Selbstdiffusions-NMR Messungen wurde die Korrelation zwischen der erhöhten Hydrophobizität des Gegenions und einem hohen Grad der Gegenionenkondensation bestätigt. Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Mizellen und Gegenionen leisten einen Beitrag zu den ionisch-mizellaren Anziehungskräften, insgesamt gilt: je höher der Grad der Gegenionenkondensation, desto niedriger die kritische Mizellkonzentration (cmc). In dieser Arbeit wurden anionische Tenside mit dem Ölsäureanion (C₁₈, einfach ungesättigt) als hydrophobem Teil benutzt. Als Gegenion wurde ein Ammonium-Kation oder ein organisches Kation – ein Amin – eingesetzt. Die ionischen Tenside wurden *in situ* hergestellt indem die Ölsäure mit der entsprechenden Base neutralisiert wurde. Durch die Änderung des Neutralisationsgrades können Tensideigenschaften gezielt dem jeweiligen Kraftstoff und dem nichtionischen Cotensid angepasst werden, insbesondere wird durch die Änderung des Neutralisationsgrades die Temperaturlage der Phasengrenzen des Einphasengebiets im vertikalen $T(\gamma)$ -Schnitt durch das pseudoternäre Phasenprisma stark beeinflusst. Bei nicht vollständiger Neutralisation wird die größtmögliche Aufweitung des Einphasengebiets und somit die für die Anwendung vorteilhafte Temperaturinvarianz des resultierenden Mikroemulsionssystems erreicht⁵². Die hier beschriebenen Oleate werden auch als einschwänzige (eine hydrophobe Alkylkette) Tenside bezeichnet und sind als

⁷⁴ Jansson and Stilbs, 1987.

⁵² Rottländer, 2007.

alleiniges, vollständig neutralisiertes Tensid eingesetzt zu hydrophil, um eine einphasige Mikroemulsion bei den Temperaturen zwischen $T = 0^\circ\text{C}$ und $T = 100^\circ\text{C}$ ausbilden zu können. Allerdings gelingt die Formulierung einer solchen Mikroemulsion nur durch Einsatz eines nichtionischen Cotensids. *Schulman et al.*⁷⁵ haben bereits 1959 transparente Mikroemulsionen mit Oleaten durch Zugabe eines langkettigen Alkohols als Cotensid z.B.: aus Wasser, Paraffinöl, AMP Oleat (2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Oleat) und Stearylalkohol formuliert.

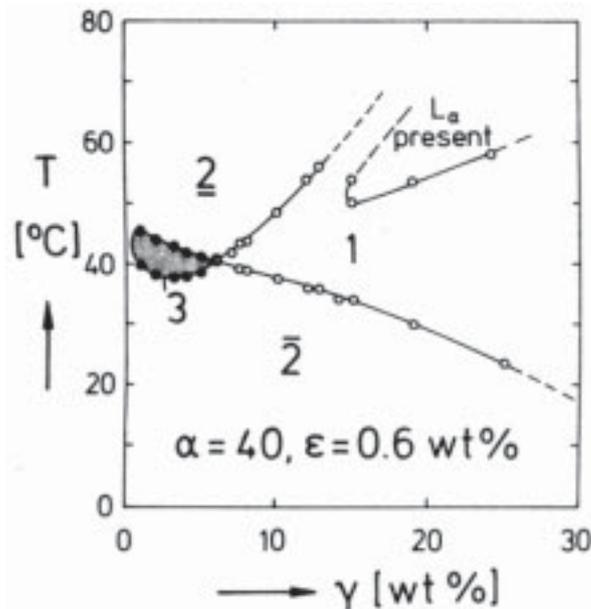


Abbildung 2-12: $T(\gamma)$ -Schnitt des Systems: $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekane} - \text{AOT}$ bei $\alpha = 0.40$ und $\epsilon = 0.006$. Mit steigender Temperatur werden die Zustände $\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \underline{2}$ bei kleinen Tensidmassenbrüchen und $\bar{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$ bei großen Tensidmassenbrüchen γ durchlaufen⁷⁶.

Doppelschwänzige (zwei hydrophoben Alkylketten) ionische Tenside sind wesentlich hydrophober als die einschwänzigen und können ohne Einsatz eines Cotensids die Mikroemulsionen im Temperaturfenster von $T = 0^\circ\text{C}$ bis $T = 100^\circ\text{C}$ ausbilden. In Abbildung 2-12 ist ein von *Chen et al.*⁷⁶ gemessenes Phasendiagramm ($T(\gamma)$ -Schnitt) des Systems: $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekane} - \text{AOT}$ (Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat) dargestellt. Das Phasenverhalten von einem solchen System mit einem ionischen Tensid unterscheidet sich von dem mit nichtionischen Tensiden nur durch die umgekehrte Temperaturabhängigkeit der Phasenabfolge. Das bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Phasenzustände $\bar{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$ durchlaufen werden. Denn während sich bei tiefen Temperaturen das nichtionische Tensid im Wasser löst, ist das ionische öllöslich. Mit

⁵² Rottländer, 2007.

⁷⁵ Schulman, Stoeckenius and Prince, 1959.

⁷⁶ Chen, Chang and Strey, 1990.

steigender Temperatur wird dann das nichtionische Tensid öllöslich, dagegen wird das ionische wasserlöslich ⁷⁷.

2.1.5 Ionisch/nichtionische Systeme

Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen des Typs $H_2O/Salz - Öl -$ nichtionisches/ionisches Tensid wurde von *M. Kahlweit* und *R. Strey* in Abhängigkeit des Tensidmischungsverhältnisses und des Salzgehaltes detailliert untersucht ⁷⁸⁻⁸⁰. Interessant ist die Möglichkeit bei einem bestimmten Mischungsverhältnis von ionischen und nichtionischen Tensiden die Ausdehnung des einphasigen Gebiets auf der Temperaturskala so zu erweitern, dass ein temperaturinvariantes Phasenverhalten der Mikroemulsion erreicht werden kann. Abbildung 2-13 zeigt die Variation der Phaseninversionstemperatur (PIT) des Systems $H_2O/NaCl - n$ -Dekane - $C_4E_1 - AOT$ bei konstantem Öl zu Wasser plus Öl Massenverhältnis $\alpha = 0.50$ und einem Elektrolytmassenbruch in der wässrigen Phase von $\varepsilon = 0.01$ in Abhängigkeit des variierenden ionischen Tensidanteils δ in der ionisch/nichtionischen Tensidmischung ⁷⁹.

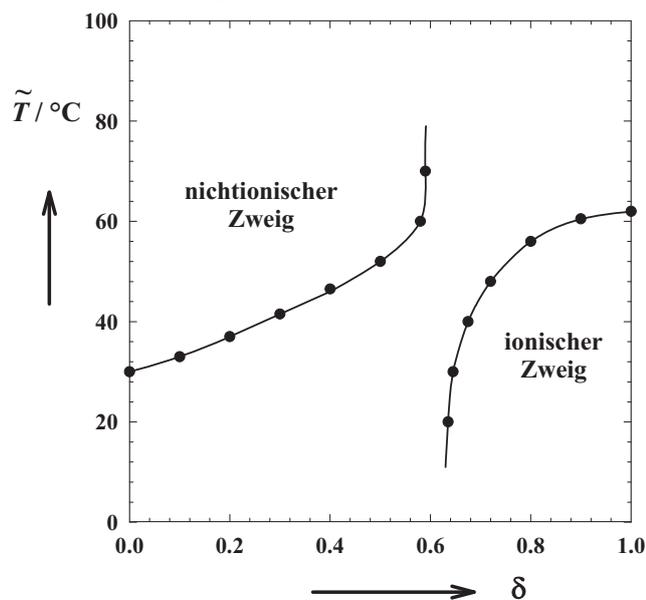


Abbildung 2-13: Auftragung der Phaseninversionstemperatur gegen den Cotensidanteil $\delta(AOT)$ des Systems $H_2O/NaCl - n$ -Dekane - C_4E_1/AOT bei $\alpha = 0.5$ und $\varepsilon = 0.01$ ⁷⁹.

Ausgehend vom reinen nichtionischen Tensidsystem bildet sich ein so genannter nichtionischer Ast, wobei die PIT \tilde{T} mit Erhöhung des Anteils an ionischem Tensid ansteigt. Dieser Effekt kann mit einer zunehmenden Hydrophilie des Tensidfilms erklärt werden. Betrachtet man den ionischen Ast, der vom reinen ionischen System ausgeht, so

⁷⁷ Strey, 1992.

⁷⁸ Kahlweit and Strey, 1986.

⁷⁹ Kahlweit and Strey, 1987.

⁸⁰ Kahlweit and Strey, 1988.

fällt die PIT durch Zugabe von nichtionischem Tensid ab, da der Tensidfilm immer hydrophober wird. Dort, wo die beiden Zweige wie im 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.

2.1.6 Einfluss von Alkoholen

Die Wirkung von Alkoholen (C_iE_0) auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen ist abhängig von der Kohlenstoffkettenlänge i . Kurzkettige Alkohole mit $i \leq 3$ lösen sich vollständig im Wasser, wirken als Cosolvent und erhöhen die Löslichkeit der Tenside im Wasser und verkleinern somit die obere Mischungslücke des binären Systems H_2O – Tensid⁸¹. Dadurch wird die PIT zu höheren Temperaturen verschoben. Teilweise werden kurzkettige Alkohole aufgrund der schon vorhandenen amphiphilen Eigenschaften in die tensidische Grenzschicht eingebaut und wirken als ineffizientes Cotensid. Andererseits wird durch die destabilisierende Wirkung kurzkettiger Alkohole auf die amphiphile Grenzfläche die Ausbildung von flüssigkristallinen Strukturen verringert, dies kann bei Systemen mit Überlagerung des Einphasengebiets durch lamellare Phasen teilweise zur Effizienzsteigerung führen. Alkohole mit $i \geq 3$ ⁸¹⁻⁸³ wirken sowohl als Cotensid, da sie sich in der Grenzfläche lösen und die Effizienz des Systems steigern, als auch als Cosolvent im Öl, wodurch dieses „hydrophiler“ und die Öl-Tensid Mischungslücke und damit die PIT abgesenkt wird.

Mehrwertige Alkohole wie Glycerin^{84, 85} konkurrieren mit dem Tensid um das Hydratwasser und verschieben damit das Phasenverhalten bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung des Systems zu tieferen Temperaturen.

2.1.7 Einfluss eines Elektrolyts

Der Einfluss eines Elektrolyts auf die Löslichkeit organischer Substanzen in Wasser wurde von *F. Hofmeister* systematisch untersucht und Effizienzreihen für Anionen und Kationen erstellt: $SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^- > NO_3^- > ClO_3^-$; $Li^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+}$. Diese Reihen werden als „Hofmeister-Reihen“ oder „Lyotropie-Reihen“ bezeichnet. Diese Ergebnisse zeigen auch für nichtionische Tenside Gültigkeit. Basierend auf der Löslichkeit

⁸¹ Kahlweit, Strey and Busse, 1991.

⁸² Strey and Jonstromer, 1992.

⁸³ Penders and Strey, 1995.

⁸⁴ Kahlweit, Strey and Busse, 1990.

⁸⁵ Müller, 2003.

der Salze und ihrer Elektrolytaktivität, lassen sich die Hofmeister-Effekte auf die von der gelösten Substanz induzierte Wasserstruktur zurückführen⁸⁶. Die Elektrolyte wirken auf nichtionische und ionische Tenside in verschiedener Weise. Während die Wirkung auf nichtionische Tenside im Sinne der Hofmeister-Reihen erfolgt, wirken sie auf ionische Tenside aufgrund ihrer Ionenstärke⁸⁷. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und den ionischen Tensidkopfgruppen spielen eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Kräfte in den elektrischen Doppelschichten. So führt das Hinzugeben von NaCl oder NaClO₄ zu einer Abnahme der Dicke der elektrischen Doppelschicht (Debye-Länge).

Elektrolyte, die die Wasserlöslichkeit eines Amphiphils verringern, werden lyotrop genannt. Sie lösen sich in geringerem Maße in der unmittelbaren Nähe der mizellaren Oberfläche, von der sie desorbiert werden, Wasser-Strukturen werden induziert und das chemische Potential von Wasser und Tensid sowie die Tendenz zur Phasenseparation werden erhöht. Dieser Effekt wird als „Aussalz“-Effekt bezeichnet. Die obere Mischungslücke des binären Systems Wasser – Tensid wird größer und das Tensid wird in ternären Systemen eine ölkontinuierliche Phase bevorzugen. Die Elektrolyte, die die Wasserlöslichkeit des Tensids erhöhen, werden hydrotrop genannt. Sie bewirken einen „Einsalz“-Effekt, da sie von der mizellaren Oberfläche adsorbiert werden. Dadurch wird die Wasserstruktur und das chemische Potential des Tensids erniedrigt, was die Tendenz zur Phasenseparation reduziert⁸⁸. Durch hydrotrope Salze aus anorganischen und organischen Ionen wird die PIT erhöht und das System wird ineffizienter.

2.1.8 Mikrostruktur

Das wohl interessanteste Merkmal von Mikroemulsionen ist die Vielfalt der auftretenden Mikrostrukturen. Die ausführliche Untersuchung des Modell-Systems H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₅ mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS), NMR-Diffusionsmessung und Messung der elektrischen Leitfähigkeit lieferte dabei detaillierte Informationen über die verschiedenartigen Strukturen von Mikroemulsionen⁸⁹. Abbildung 2-14: zeigt eine schematische Übersicht über die auftretenden Strukturen im Einphasengebiet von nichtionischen Mikroemulsionen.

⁸⁶ Sergio Mugria, 2004.

⁸⁷ Firman, Haase, Jen J., Kahlweit and R., 1985.

⁸⁸ Nilsson, Pacynko and Tiddy, 2004.

⁸⁹ Strey, 1994.

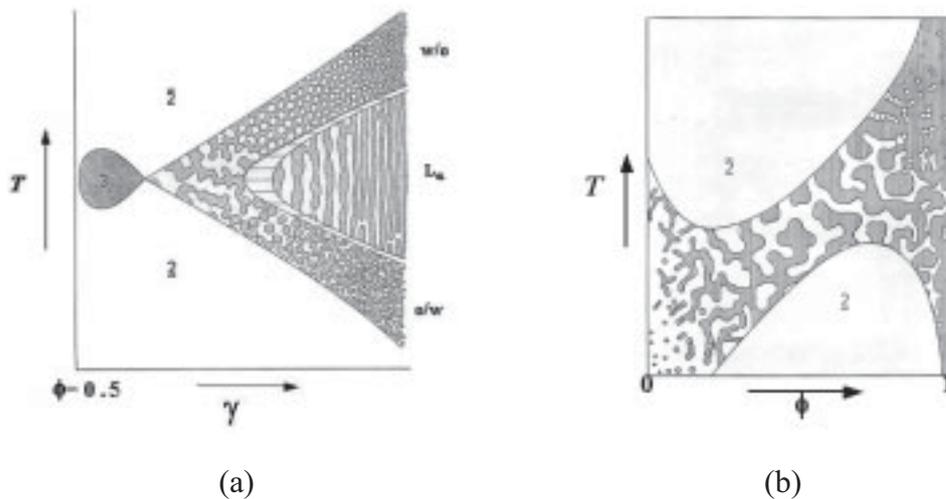


Abbildung 2-14: Übersicht über die Strukturen von nichtionischen Mikroemulsionen; a)Fischschnitt ⁵³, b) Shinoda-Schnitt ⁸⁴ mit $\gamma > \tilde{\gamma} = \text{konstant}$.

Im einphasigen Gebiet in der Nähe des \tilde{X} -Punktes findet man eine bikontinuierliche Struktur (Abbildung 2-14: (a)). Hier liegt eine Sattelpunktstruktur vor, in der kontinuierliche Öl- und Wasser-Domänen durch Tensidfilme getrennt sind und die mittlere Krümmung des Tensidfilms gleich 0 ist. Erhöht man den Tensidmassenbruch, so nimmt die interne Grenzfläche zu, wodurch sich gleichzeitig die Strukturgröße der Mikroemulsion verringert. Bei hohen Tensidmassenbrüchen bildet sich im mittleren Temperaturbereich eine lamellare Phase aus. Bei hohen Temperaturen findet man w/o-Tröpfchenstrukturen, während sich bei tiefen Temperaturen o/w-Tröpfchenstrukturen ausbilden, wobei die Tröpfchengröße mit Erhöhung des Tensidmassenbruchs abnimmt.

Im Einphasenkanal des Shinoda-Schnitts findet man auf der wasserreichen Seite o/w-Tröpfchenstrukturen (Abbildung 2-14: (b)). Mit Erhöhung des Ölvolumenbruchs nimmt die Größe der o/w-Tröpfchen zu, es bilden sich elongierte Strukturen, die schließlich in die schwammartige bikontinuierliche Struktur übergehen. Auf der ölreichen Seite bilden sich aus der bikontinuierlichen Struktur w/o-Tröpfchen, wodurch die Inversion der Struktur abgeschlossen ist.

2.2 Innermotorische Verbrennung

Verbrennungsmotoren sind Kolbenmaschinen bei denen durch die Verbrennung eines zündfähigen Luft-Kraftstoff-Gemisches chemische in mechanische Energie umgesetzt

⁸⁹ Strey, 1994.

⁵³ Strey, 1994.

⁸⁴ Kahlweit, Strey and Busse, 1990.

wird. Der Verbrennungsprozess erfolgt in den Otto- und Diesel-Motoren zyklisch, d.h. durch die Verbrennung des zugeführten Kraftstoffes entsteht Abgas, das in einem Ladungswechsel durch Frischladung ersetzt werden muss. Beim Otto-Motor wird die Verbrennung des verdichteten Luft-Kraftstoff-Gemisches durch zeitlich gesteuerte Fremdzündung eingeleitet, dagegen entzündet sich beim Diesel-Motor der in den Verbrennungsraum eingespritzte flüssige Kraftstoff an der Luftladung (Selbstzündung), nachdem diese durch Verdichtung auf eine hinreichend hohe Temperatur gebracht worden ist. Bei den Arbeitsverfahren wird zwischen einem Zweitakt- und Viertaktverfahren unterschieden. Im ersten Takt (Hub) wird die Ladung (Luft- oder Kraftstoffdampf-Luft-Gemisch) durch Verringerung des Arbeitsraumes verdichtet. Kurz vor der Umkehr der Kolbenbewegung erfolgt die Zündung und in der nachfolgenden Verbrennung wird durch Ausdehnung des Arbeitsgases im zweiten Arbeitstakt am Kolben Arbeit geleistet. Das Viertaktverfahren benötigt zwei weitere Takte, in denen Verbrennungsgas aus dem Arbeitsraum entfernt und frische Ladung durch Ansaugen in den Brennraum gefüllt wird. Beim Zweitaktverfahren erfolgt der Ladungswechsel durch Ausspülen der Verbrennungsgase mit frischer Ladung, dafür ist ein zusätzliches Spülgebläse erforderlich.

2.2.1 Kenngrößen

Die Motorkenngrößen geben Information über Auslegung, Leistung und Verbrauch eines Motors. Man unterscheidet zwischen *Motorkenngrößen* wie Hub, Hubvolumen, Verdichtungsverhältnis und *Betriebskenngrößen* wie Leistung, Drehmoment, Drehzahl, Mitteldruck und Kraftstoffverbrauch. Im Folgenden werden die für die Arbeit relevanten Kenngrößen definiert⁵.

Hubvolumen V_h für einen Motorzylinder ist der Raum, den der Kolben vom unteren Totpunkt bis zum oberen Totpunkt durchläuft.

$$V_H = V_h \cdot z = \frac{\pi \cdot d_k^2(n)}{4} \cdot s \cdot z, \quad (2.1)$$

mit

s = Kolbenhub

d_k = Kolben- bzw. Zylinderdurchmesser

V_h = Hubvolumen für einen Zylinder

V_H = Hubvolumen des Motors

⁵ Basshuysen and Schäfer, 2002.

z = Zylinderzahl

Das **Verdichtungsverhältnis** ε ist definiert als der Quotient aus maximalem (Kolben im unteren Totpunkt) und minimalem (Kolben im oberen Totpunkt) Zylindervolumen

$$\varepsilon = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{V_h + V_c}{V_c}, \quad (2.2)$$

mit

$V_c = V_{\min}$ = Kompressions- oder Totvolumen

Drehzahl

$$n = \frac{\text{Anzahl Umdrehungen Kurbelwelle}}{\text{Zeit}}. \quad (2.3)$$

Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n. \quad (2.4)$$

Drehmoment und Leistung

Die Leistung an einem Betriebspunkt des Motors errechnet sich aus dem Drehmoment und der Drehzahl:

$$P_e = M_d \cdot 2 \cdot \pi \cdot n = M_d \cdot \omega. \quad (2.5)$$

Kraftstoffverbrauch

Die mit dem Kraftstoff zugeführte Energie wird aus der Kraftstoffmasse und dem unteren Heizwert des Kraftstoffes berechnet:

$$E_K = m_K \cdot H_u, \quad (2.6)$$

mit

m_K = zugeführte Kraftstoffmasse

H_u = unterer Heizwert des Kraftstoffes

Der Kraftstoffverbrauch wird als Volumenstrom oder Massenstrom gemessen

$$\dot{m}_K = \frac{m_K}{t} = \rho_K \cdot \dot{V}_K, \quad (2.7)$$

mit

ρ_K = Dichte des Kraftstoffes

Der effektive spezifische Kraftstoffverbrauch wird aus dem Kraftstoffmassenstrom bezogen auf die effektive Leistung berechnet:

$$b_e = \frac{\dot{m}_K}{P_e} = \frac{1}{\eta_e \cdot H_u}, \quad (2.8)$$

mit

η_e = effektiver Wirkungsgrad.

Effektiver Mitteldruck

Der effektive Mitteldruck p_{me} gibt unabhängig von Motorabmessungen und Drehzahl die spezifische Nutzarbeit wieder, die der Motor verrichtet. Er lässt sich über das Drehmoment und das Hubvolumen bestimmen:

$$p_{me} = \frac{M \cdot 2\pi}{V_H \cdot i}, \quad (2.9)$$

mit

i = Arbeitsspiele pro Umdrehung der Kurbelwelle (0.5 für Viertaktmotoren, 1 für Zweitaktmotoren)

V_H = Gesamthubvolumen des Motors.

Effektiver Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist der Quotient aus Nutzen und Aufwand. Die mit dem Kraftstoff pro Zeiteinheit zugeführte Energie stellt den Energieaufwand dar. Die effektive Motorleistung P_e entspricht dem Nutzen, den der Motor abgibt.

$$\eta_e = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{P_e}{\dot{m}_K \cdot H_u}. \quad (2.10)$$

Unterer Heizwert

Der untere Heizwert ist die bei einer Verbrennung maximal nutzbare Wärmemenge, bei der es nicht zu einer Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes kommt, bezogen auf die Menge des eingesetzten Brennstoffes. Zur Berechnung wird daher vom Brennwert die Verdampfungsenthalpie des Wassers abgezogen. Der Heizwert ist also das Maß für die nutzbare spezifische Energie. Der Heizwert einer Mischung ist die Summe der Reaktionsenthalpien, wenn die Verbrennung unter konstantem Druck abläuft. Diese

Reaktionsenthalpien werden als Wärme vom System abgeführt und daher negativ gezählt (nach DIN 5499). Hier wurde der untere Heizwert nach *W. Boie*⁹⁰ abgeschätzt:

$$H_u = 34.8c + 93.9h + 6.3n + 10.5s - 10.8o - 2.5w, \quad (2.11)$$

wobei die Koeffizienten c , h , o , s , n , w Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Wasser in der gesamten Mischung darstellen.

2.2.2 Gemischbildung

Ziel der Gemischbildung ist die Erzeugung einer optimalen örtlichen Mischung aus Kraftstoff und Luft (Mikrogemischbildung) und die optimale Verteilung des Luft-Kraftstoff-Gemisches auf das Brennraumvolumen (Makrogemischbildung). Für die Gemischbildung steht beim Dieselmotor nur eine sehr kurze Zeit zur Verfügung. Eine schnelle Einspritzung und eine möglichst gute Zerstäubung sind deshalb die Voraussetzung für eine intensive Gemischbildung. Die Güte der Gemischbildung beeinflusst unmittelbar die Schadstoffbildungsprozesse und den spezifischen Verbrauch des Motors.

Die Ausbreitung des aus der Einspritzdüse austretenden Strahls wird mit einem Zwei-Phasen-Spraymodell (Modellvorstellung beruht auf Messungen mit 2D Mie-Streulichttechnik) beschrieben. Durch die relativ große Austrittsgeschwindigkeit (>100 m/s) des Kraftstoffstrahls im Vergleich zur Luft im Brennraum entstehen an der Düsenwand die Kavitationsblasen, die den Kraftstoffstrahl direkt am Düsenaustritt auseinander reißen. Der dabei entstehende Kraftstoffstrahl besteht aus einer Vielzahl einzelner Kraftstofftropfen unterschiedlichen Durchmessers und unterschiedlicher Form. Die Größenverteilung der Tropfen ist von den Randparametern der Einspritzanlage, physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kraftstoffs und des Gaszustandes im Brennraum abhängig. Der möglichst kleine Durchmesser kann durch z.B.: Verkleinerung des Düsenbohrungsdurchmessers, hohe Austrittsgeschwindigkeit des Strahls aus der Düse, hohe Luftdichte im Brennraum, niedrige Viskosität und Oberflächenspannung des Kraftstoffs erreicht werden⁵.

2.2.3 Verbrennungsprozess und Schadstoffbildung

Der Verbrennungsablauf im Diesel-Motor entspricht einem nicht-vorgemischtem (Mischung und Verbrennung laufen gleichzeitig ab) turbulenten Verbrennungsprozess. Die

⁹⁰ Boie, 1957.

⁵ Basshuysen and Schäfer, 2002.

Einspritzung des Kraftstoffes erfolgt zum Ende des Kompressionshubes unter hohem Druck in die komprimierte heiße Luft. Die Temperatur des Gases im Brennraum beträgt zu diesem Zeitpunkt ca. 440 °C. Bei diesen Bedingungen findet an der Oberfläche des Tröpfchens ein intensiver Wärmetransport statt, die Temperatur des flüssigen Kraftstoffes nähert sich der Siedetemperatur, bis eine nahezu homogene Temperatur im Tröpfchen vorliegt und rasche Verdampfung einsetzt. Der Brennstoffdampf vermischt sich aufgrund von Diffusion mit der Gasphase bis ein zündfähiges Gemisch entsteht. Schließlich erfolgen die Zündung und die Verbrennung um das Tröpfchen. Die Flamme um das Tröpfchen führt zu einer gesteigerten Aufheizung des Tröpfchens und damit zu einer Beschleunigung der Verdampfung. Dieses vereinfachte Verbrennungsmodell des einzelnen Tröpfchens kann auf die Spray-Verbrennung übertragen werden, indem man das Ensemble von Einzeltröpfchen betrachtet¹⁶.

Im Allgemeinen läuft die Oxidation der Kohlenwasserstoffketten des Kraftstoffs nach dem Schema, das in der Abbildung 2-15 dargestellt ist. Die Oxidation wird durch den Angriff eines Radikals H·, O· oder OH· auf eine C-H-Bindung unter Bildung eines Radikals R· eingeleitet. Dieses Alkyl-Radikal zerfällt in einer thermischen Reaktion zu einem kleineren Alkyl-Radikal und einem Alken. Diese Radikalpyrolyse-Schritte führen zu immer kleiner werdenden Kohlenwasserstoffen bis die relativ stabilen Methyl- und Ethyl-Radikale gebildet werden. Die nachfolgende Oxidation der Methyl- und Ethyl-Radikale ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dem Reaktionsmechanismus. Methylradikale reagieren hauptsächlich mit Sauerstoffatomen unter Formaldehydbildung. Aus dem Formaldehyd wird durch eine Wasserstoffatom-Abstraktion das CHO-Radikal gebildet, das zu CO und H thermisch zerfallen kann. Neben der Oxidation zum Formaldehyd laufen Rekombinationsreaktionen der Methyl-Radikale, deren Anteil von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Luft-Kraftstoff-Gemisches abhängt.

¹⁶ Warnatz, Maas and Dibble, 2001.

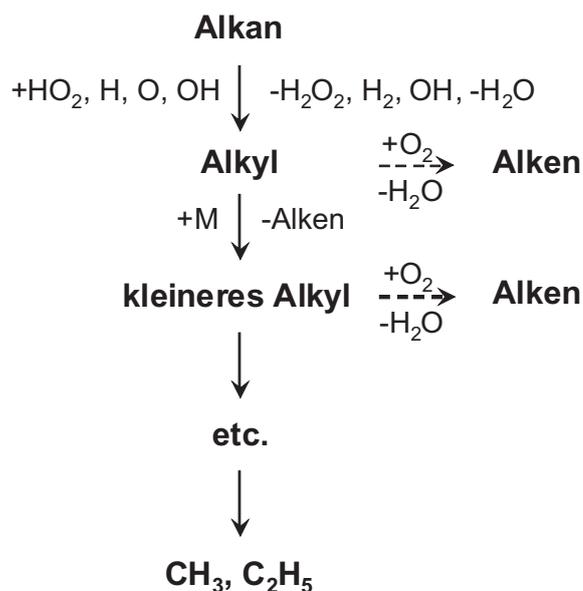
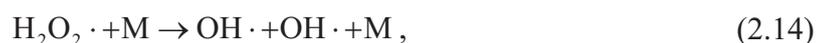


Abbildung 2-15: Schematischer Reaktionsmechanismus für die Radikalpyrolyse von großen aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von CH_3 , C_2H_5 (entnommen aus ¹⁶).

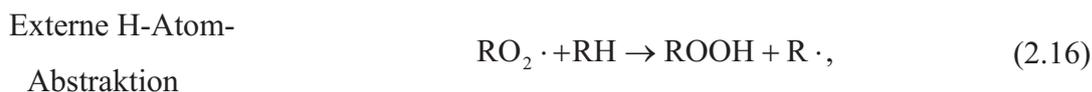
Der Beginn der Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist ein komplexer, nach einem radikalischen Reaktionsmechanismus ablaufender Prozess, der stark temperaturabhängig ist. Bei Temperaturen oberhalb $T = 1100 \text{ K}$ dominiert die Kettenverzweigungsreaktion,



die bei niedrigen Temperaturen schnell an Bedeutung verliert. Im mittleren Temperaturbereich $900 \text{ K} < T < 1100 \text{ K}$ überwiegen die Verzweigungen,



wobei die $\text{OH} \cdot$ -Radikale zum Teil in das ursprüngliche $\text{HO}_2 \cdot$ -Radikal rekombinieren. Im Niedertemperaturbereich $T < 900 \text{ K}$ verläuft der $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot$ -Zerfall sehr langsam und es bauen sich andere Kettenverzweigungsmechanismen auf:



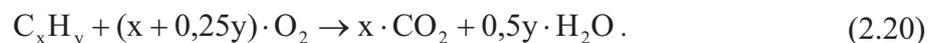


Im ersten Schritt reagieren Kohlenwasserstoffradikale mit Sauerstoff zu Peroxi-Radikalen, die intramolekular H-Atome unter Bildung von Hydroperoxi-Radikalen abspalten können (vorausgesetzt die Kettenlänge ist ausreichend, 5-, 6-, 7-Atome mit H- und O-Atomen, für einen stabilen zyklischen Übergangszustand) und intermolekular Hydroperoxi-Verbindungen ausbilden. Unter weiterer Abspaltung des OH-Radikals wird in der Kettenverzweigungsreaktion ein Aldehyd oder Keton gebildet.

Detaillierte Modell-Betrachtung des radikalischen Oxidationsmechanismus ist nur in computerisierten Simulationen möglich, wobei z.B. für die Selbstzündung von $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ungefähr 6000 Elementar-Reaktionen mit etwa 2000 Spezies berücksichtigt werden.

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe

Bedingt durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffes werden unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) emittiert. Der Grund für die unvollständige Verbrennung ist die Flammenlöschung. Wie schon oben beschrieben, handelt es sich bei der Verbrennung im Dieselmotor um eine nicht-vorgemischte turbulente Verbrennung. Mit zunehmender Turbulenz nehmen die Konzentrationsgradienten und somit die Diffusionsprozesse zu. Dadurch verringert sich die Verweilzeit der Reaktionskomponenten und die Wärmeerzeugung durch chemische Reaktion nimmt ab. Die Temperatur sinkt und erniedrigt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies führt zu einer lokalen Löschung der Flammen. Findet keine erneute Zündung statt, so verlässt der Brennstoff unverbrannt die Reaktionszone. Dieser Effekt ist besonders wichtig bei fetten oder mageren Flammen. Diese Begriffe leiten sich vom Luft-Kraftstoff-Verhältnis λ in der Brennkammer ab. Die Bruttogleichung der vollständigen Oxidationsreaktion eines Kohlenwasserstoffs entspricht:



Der stöchiometrische Luftbedarf L_{St} ist definiert als der Quotient aus der Luftmasse und Kraftstoffmasse bei stöchiometrischen Verhältnissen. Der stöchiometrische Luftbedarf kann aus der Masse des Kraftstoffs und der darin enthaltenen chemischen Elemente und aus der Zusammensetzung der Luft (ca. 21% Sauerstoffanteil) berechnet werden. Das Luft-Kraftstoff-Verhältnis λ ermittelt sich aus der für die Verbrennung verfügbaren Luftmasse, bezogen auf die stöchiometrische Luftmasse.

$$L_{\text{St}} = \frac{m_{\text{L,St}}}{m_{\text{K}}}, \quad (2.21)$$

$$\lambda = \frac{m_{\text{L}}}{m_{\text{L,St}}} = \frac{m_{\text{L}}}{m_{\text{K}} \cdot L_{\text{St}}}. \quad (2.22)$$

Demnach bezeichnet man ein Gemisch mit Luftüberschuss ($\lambda > 1$) als mageres Gemisch, eines mit Luftmangel ($\lambda < 1$) als fettes Gemisch. Ist $\lambda = 1$, spricht man vom stöchiometrischen Gemisch.

Außer der Flammenlöschung durch Turbulenzen in der Flammenfront können die Verbrennungsprozesse unvollständig aufgrund der Flammenlöschung an der Wand durch Abkühlung der Reaktionszone und der unerwünschten Radikalkettenabbruchreaktionen mit der Motorwand und in den Spalten des Zylinders z.B.: vor den Kolbenringen ablaufen und auch zu Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe führen¹⁶.

Ein weiteres Produkt der unvollständigen Oxidation ist Kohlenmonoxid (CO). Kohlenmonoxid ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Hauptquelle für die CO-Belastung der Luft ist der Kfz-Verkehr. Kohlenmonoxid beeinträchtigt als Luftschadstoff die Sauerstoffaufnahme von Menschen und Tieren. Schon niedrige Mengen dieses Atemgiftes haben Auswirkungen auf das Zentralnervensystem. Außerdem ist CO auch an der photochemischen Bildung bodennahen Ozons beteiligt.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Ruß

Findet keine Flammenlöschung statt, läuft die Verbrennung vollständig ab. Aus den in der Flammenfront entstehenden kleinen Kohlenstoffbausteinen C_1 (CH, CH_2) und C_2 (C_2H_2 - Acetylen) werden unter Bildung von C_3H_3 durch Rekombination⁹¹ und Umlagerung Ringstrukturen ausgebildet (Abbildung 2-16).

¹⁶ Ibid.

¹⁶ Ibid.

⁹¹ Alkemade and Homann, 1989.

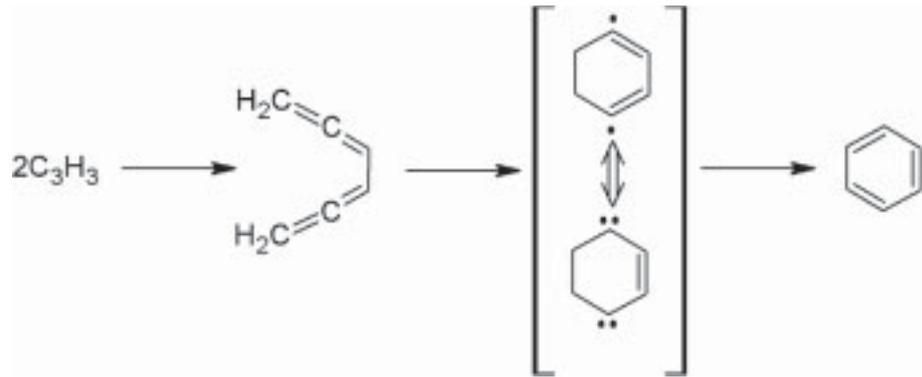


Abbildung 2-16: Ausbildung von Ringstrukturen ¹⁶.

In weiteren Reaktionsschritten wird Acetylen an ein Phenyl-Radikal addiert, an das dabei entstehende Styryl-Radikal addiert sich ein zweites Acetylen-Molekül und unter Ringschluss bildet sich Naphthalin. Nach diesem Schema entstehen weitere Ringe und durch Wachstum dieser aromatischen Strukturen werden *polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe* PAK gebildet ⁹². Sie sind zum Teil karzinogen ^{93, 94} und spielen eine große Rolle als Vorläufer bei der Rußbildung. Einige Beispiele von Molekülstrukturen der PAK's, die aufgrund ihres häufigen Vorkommens in der Umwelt, ihrer relativ einfachen Nachweisbarkeit und des Gefährdungspotentials von der Umweltbehörde der USA (US-EPA) als Leitsubstanzen für die Untersuchung von PAK-Belastungen ausgewählt wurden ⁹⁵, sind in Abbildung 2-17 zusammengestellt.

Dieseruß besteht aus einem unlöslichen Kohlenstoffkern, an welchen anorganische und organische Verbindungen adsorbiert sind. Ruß stellt keine einheitliche chemische Substanz dar, sondern enthält neben elementarem Kohlenstoff verschiedenste molekulare Spezies. Die an Dieselruß adsorbierte organische, kohlenwasserstoffhaltige Fraktion ist vorwiegend aus hochmolekularen Stoffen zusammengesetzt, die zum Teil ein hohes toxisches Potential mit mutagenen und karzinogenen Eigenschaften besitzen. Dieselrußpartikel liegen etwa in einem Größenbereich zwischen 10 nm und 2 μ m. Das Maximum der Größenverteilung liegt bei 0.1 μ m, also im ultrafeinen Bereich ⁹⁶.

Ein heute akzeptiertes Modell der Rußbildung basiert auf dem Wachstum der PAK-Moleküle. Zunächst bilden sich teilchenartige Strukturen durch Keimbildung, in dem sich die PAK-Moleküle zusammenlagern. Dieser Schritt findet bei molekularen Massen zwischen 500 und 2000 a.m.u. statt, dann können die Moleküle durch die attraktiven van-

¹⁶ Warnatz, Maas and Dibble, 2001.

⁹² Frenklach and Clary, 1983.

⁹³ Brookes and Osbome, 1982.

⁹⁴ Pietrasanta, Smith and MacLeod, 2000.

⁹⁵ Geller, 2001.

⁹⁶ Schneider, 2006.

der-Waals Kräfte zusammengehalten werden. Durch weitere Addition von Acetylen und Aromaten setzt sich das Oberflächenwachstum in einem heterogenen Prozess fort. In der anschließenden Koagulation erreichen die Ruß-Partikel eine Größe von ca. 50 nm (Abbildung 2-18). Koagulation ist ein Haftprozess, dessen Geschwindigkeit unter Berücksichtigung der Stoßzahl berechnet werden kann.

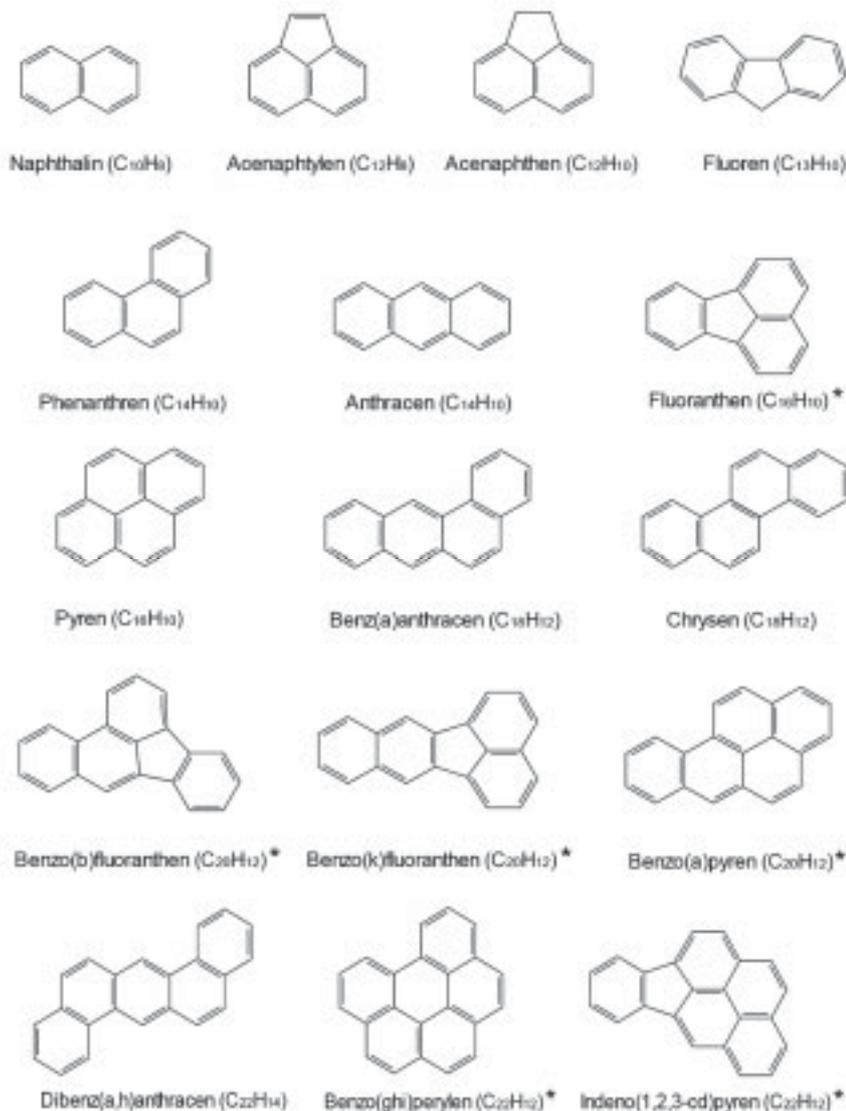


Abbildung 2-17: Strukturformel der 16 EPA-PAK. Davon werden 6 PAK (mit * gekennzeichnet) in der Deutschen Trinkwasserverordnung (TVO) als Einzelsubstanzen aufgeführt und die Gesamtbelastung darf den Grenzwert von 0,2 µg/l nicht überschreiten ⁹⁵.

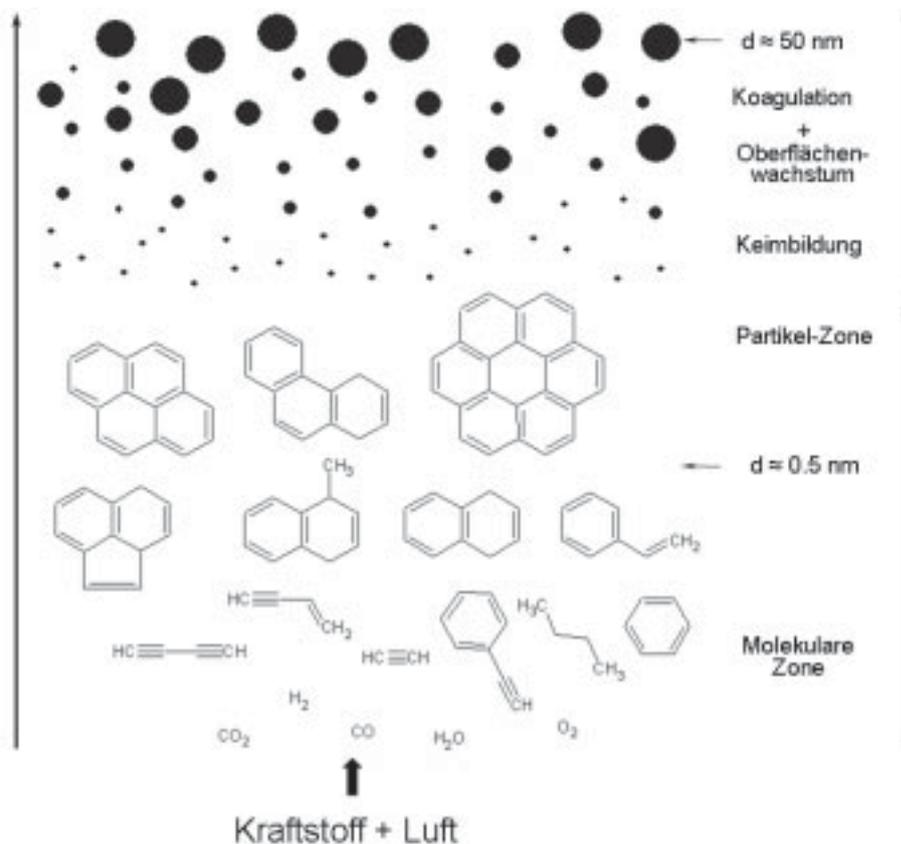


Abbildung 2-18: Schematischer Reaktionsweg der Rußbildung (entnommen aus ¹⁶).

Die so gebildeten Ruß-Teilchen werden als primäre Rußpartikel bezeichnet, die in der späteren Phase agglomerieren, wodurch sich traubenähnliche Cluster von kleinen Kugeln (primäre Rußteilchen, Spherule) bilden. Die Rußbildung ist durch die Verbrennungstemperatur und das Luftverhältnis begrenzt, das Maximum liegt bei Temperaturen von $T = 1600 \text{ K}$ und einem $\lambda = 0.6$. Diese Grenze ist unabhängig vom vorherrschenden Druck. Die Rußmasse nimmt aber mit dem Druck zu. Solange die Gemischtemperatur unter $T = 1450 \text{ K}$ bleibt, ist die Rußbildung weitgehend ausgeschlossen ⁵.

Stickoxide

Hauptquelle des Schadstoffs Stickstoffdioxid sind Verbrennungsvorgänge in Industrie- und Energieerzeugungsanlagen und der Straßenverkehr. Stickstoffdioxid greift die Atemschleimhäute an und beeinträchtigt die Atemwegsfunktionen. Zusammen mit Kohlenwasserstoffen sind Stickstoffoxide für die sommerliche Ozonbildung verantwortlich. Außerdem sind sie an der Überdüngung (Versauerung) von Böden und

¹⁶ Warnatz, Maas and Dibble, 2001.

⁵ Basshuysen and Schäfer, 2002.

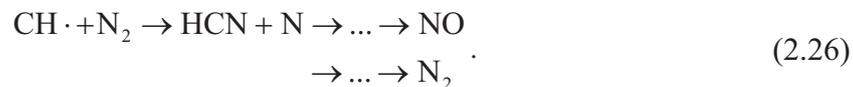
Gewässern beteiligt. Die Verbrennung in einem Dieselmotor weist typisches gegenläufiges Verhalten von Ruß- und Stickoxidemissionen auf, ein so genanntes Ruß-NO_x-Trade-Off. Während relativ niedrige Verbrennungstemperaturen und Luftmangel die Rußbildung fördern und die Stickoxidbildung mildern, haben hohe Temperaturen und Luftüberschuß entgegengesetzte Wirkung.

Der überwiegende Anteil der bei der innermotorischen Verbrennung entstehenden Stickoxide wird aus dem in der Luft enthaltenen Stickstoff (ca. 69 Gew.%) und nur zu einem unbedeutenden Anteil aus dem im Brennstoff enthaltenen Stickstoff gebildet. Generell unterscheidet man bei der Stickoxidbildung zwischen drei Prozessen. *Thermisches* oder *Zeldovich*-NO entsteht durch Elementarreaktionen:



Wegen der hohen Aktivierungsenergie, die für die Spaltung der starken N₂-Dreifachbindung benötigt wird, verläuft die erste geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (2.23) ausreichend schnell erst bei hohen Temperaturen. Eine Minimierung des NO ist demnach durch Erniedrigung der Verbrennungstemperatur oder durch Verwendung von Sauerstoff statt Luft möglich.

Die Bildung des *prompten* NO ist mit dem CH-Radikal verbunden. Das intermediär gebildete CH reagiert mit Luftstickstoff unter Bildung von Blausäure (HCN), die dann schnell zu NO weiterreagiert.



Der Vorläufer des CH-Radikals, Acetylen, wird nur unter brennstoffreichen Bedingungen gebildet, daher erfolgt die Bildung von *prompten* NO auch unter gleichen Bedingungen.

Der *Distickstoffoxid-Mechanismus* verläuft über ein Intermediat, das durch ein drittes Molekül stabilisiert werden muss.



Für die Reaktion ist ein Dreierstoß erforderlich, der nur bei hohem Druck wahrscheinlich ist. Die Aktivierungsenergie der Reaktion ist jedoch niedrig, daher wird NO₂ nach diesem

Reaktionsmechanismus auch bei tiefen Temperaturen ablaufen, wenn die Bildung des *thermischen* NO unterdrückt ist, und auch unter mageren Bedingungen, wenn nur wenig *promptes* NO gebildet wird. Die Reaktion trägt aber zur gesamten NO_x Bildung nur insignifikant bei.

2.2.4 Innermotorische Maßnahmen zur Schadstoffreduktion

Viele motorische Parameter haben eine Auswirkung auf Leistung, Verbrauch und Schadstoffemissionen eines Motors. Im Weiteren werden einige für die Gemischbildung, Verbrennung und Schadstoffbildung relevante Parameter der Dieselmotoren diskutiert.

Als erstes spielt das Einspritzsystem eine entscheidende Rolle in der Optimierung des Motors hinsichtlich des Emissionsverhaltens und der Effizienz. Betrachtet man die Penetrationslänge des Kraftstoffstrahls, so bewirkt möglichst tiefe Penetration die optimale Ausnutzung des vorhandenen Luftvolumens für die Verbrennung. Andererseits soll die Berührung des Kraftstoffstrahls mit den Zylinderwänden, die zur unvollständigen Verbrennung führt, vermieden werden. Untersuchungen des Einflusses des Einspritzdruckes auf die Penetrationslänge des konventionellen Diesels und Diesels mit biogenen Beimischungen, wie Biodiesel und Pflanzenöl, wurden von *Lee et al.*⁹⁷ und *Park et al.*⁹⁸ durchgeführt. Mit Erhöhung des Einspritzdruckes steigen die Einspritzgeschwindigkeit und somit auch die Penetrationslänge des Kraftstoffstrahls. Die Beimischungen der Biokomponenten bis zu 20% haben minimale Auswirkung auf die Penetrationslänge, wohl aber auf den Durchmesser der Tröpfchen. Der Durchmesser der Tröpfchen des Biokraftstoffs ist größer als der des Diesels, was mit der höheren Oberflächenspannung und Viskosität erklärt werden kann. Der Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kraftstoffs auf den Zerfall des Kraftstoffstrahls wird durch dimensionslose Kennzahlen wie Weber-Zahl (*We*) und Reynolds-Zahl (*Re*)⁵ gegeben:

$$We = \frac{\rho_G U^2 D}{\sigma_L}, \quad (2.28)$$

mit

- U* = relative Geschwindigkeit zwischen Tröpfchen und umgebender Gasphase,
- D* = Durchmesser des Tröpfchens,
- ρ_G = Dichte der Gasphase,
- σ_L = Oberflächenspannung der flüssigen Phase.

⁹⁷ Lee, Park and Kwon, 2005.

⁹⁸ Park, Kim and Lee, 2006.

⁵ Basshuysen and Schäfer, 2002.

$$Re = \frac{\rho_G UD}{\eta_G}, \quad (2.29)$$

mit

η_G = Viskosität der Gasphase.

Je höher die Weberzahl ist, desto schneller und feiner zerfallen die Tropfen.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Einspritzstrahls des mit Biokomponenten versetzten Kraftstoffs im Vergleich zu Diesel wird verlangsamt aufgrund der höheren Viskosität und der somit auch höheren Reibung zwischen Düse und Biokraftstoff. Diese Effekte gleichen sich annähernd aus und es resultiert eine ähnliche Penetrationslänge des Kraftstoffstrahls.

Die Erhöhung des Einspritzdruckes führt auch zu höheren Verbrennungsraten aufgrund der homogeneren Verbrennung und somit zu kürzerer Verbrennungsdauer. *Mathis et al.*²² fanden eine direkte Abhängigkeit zwischen steigenden Einspritzdrücken und primärem Rußpartikeldurchmesser. Besonders bei niedrigen Lasten verkleinerte sich der Durchmesser der Rußpartikel mit steigendem Einspritzdruck. Bei höheren Lasten war die Abnahme des Durchmessers geringer. Auch die Reduktion der Partikelanzahl um den Faktor 10 mit Erhöhung des Einspritzdruckes von 500 auf 1400 bar wurde beobachtet.

Der Einspritzzeitpunkt hat wesentlichen Einfluss auf das Abgasverhalten des Motors. Ein zeitlich vorverlegter Einspritzbeginn und der daraus folgende vorverlegte Verbrennungsbeginn erhöhen die Temperatur im Brennraum und damit die Stickoxidemissionen. Dagegen kann ein zeitlich nachfolgender Einspritzbeginn zu einer unvollständigen Verbrennung und so zur Emission unvollständig verbrannter Kohlenwasserstoffe führen⁹⁹.

Die Abgasrückführung (AGR) ist eine innermotorische Maßnahme zur Reduzierung der NO_x-Konzentration sowohl im Diesel- als auch im Ottomotor. Durch die AGR können bis zu 40% Abgas zur Ansaugluft zugeführt werden, wodurch die inerte Gasmasse im Brennraum erhöht und die Verbrennungstemperatur abgesenkt wird. Die Bildung von thermischem NO_x kann so effizient unterdrückt werden. Durch die niedrige Verbrennungstemperatur steigen andererseits die Emissionen des Kohlenmonoxids und der unverbrannten Kohlenwasserstoffen, die in einem Oxidationskatalysator nachträglich reduziert werden müssen. Um die Stickoxidbildung weiter zu verringern, wird die Temperatur des Abgases über einen Abgasrückführkühler minimiert.

²² Mathis, Mohr, Kaegi, Bertola and Boulouchos, 2005.

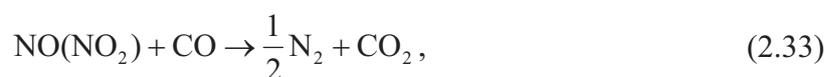
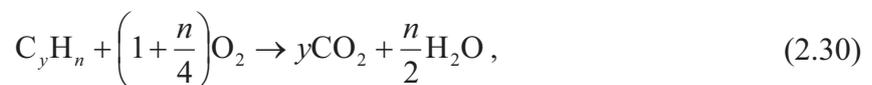
⁹⁹ Kook, Park and Bae, 2008.

Bei allen innermotorischen Maßnahmen zur Reduktion des Schadstoffausstoßes kommt es zu einem Zielkonflikt, der als Ruß-NO_x-Trade-Off bezeichnet wird. Wird die Verbrennungstemperatur herabgesetzt, werden weniger Stickoxide gebildet. Dagegen entsteht Ruß während der Verbrennung vermehrt bei niedrigen Temperaturen. Um die Abgasnormen für Dieselmotoren zu erfüllen sind zusätzlich zur AGR Dieselpartikelfilter zur Nachbehandlung der Rußemissionen erforderlich.

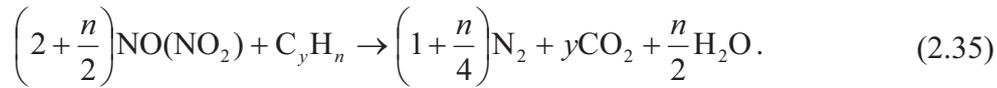
2.2.5 Abgasnachbehandlungstechnologien

Diesel-Oxidationskatalysator

Der Dieselmotor ist aufgrund seines im Vergleich zum Ottomotor prinzipbedingt höheren Wirkungsgrades ein Antriebskonzept, das einen geringeren Kraftstoffverbrauch ermöglicht. Die Verbrennungsprozesse in einem Dieselmotor laufen unter Sauerstoffüberschuss und die maximalen Abgastemperaturen liegen bei ca. 800°C. Insgesamt werden günstigere CO- und HC-Emissionen als in vergleichbaren Ottomotoren erreicht. Die heterogenen Brennraumbedingungen (vgl. 2.2.2) können dazu führen, dass Oxidationsreaktionen nicht vollständig ablaufen und sich neben CO auch unverbrannte oder teiloxidierte Kohlenwasserstoffe im Abgas befinden. Der Einsatz eines Oxidationskatalysators minimiert den Ausstoß dieser Schadstoffe. Der Katalysator besteht aus einem wabenförmigen, metallischen oder keramischen Monolith. Die Wabenstruktur wird mit anorganischen porösen Materialien (z.B.: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) beschichtet und auf diese Beschichtung werden katalytische Materialien, die im Wesentlichen Edelmetalle wie Pt, Pd und Rh enthalten, aufgebracht. Die Edelmetalle erniedrigen die Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktionen von CO und HC zu CO₂ und H₂O und der Reduktion von NO/NO₂ zu N₂⁵.



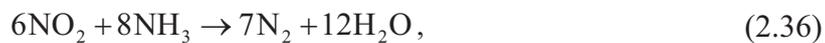
⁵ Basshuysen and Schäfer, 2002.



Die Arbeitstemperatur des Oxidationskatalysators liegt oberhalb 300°C. In der Kaltstartphase, unterhalb der katalytischen Zündtemperatur wirkt der Katalysator wie ein Wärme-Kollektor. Die Strategien¹⁰⁰, die die Leistung des Katalysators bei niedrigen Temperaturen optimieren, sind neben der Reduzierung der Katalysatormasse durch dünnere Katalysatorwände, Erhöhung der Zelldichte und motornaher Bauweise auch aktive Systeme wie z.B.: Kraftstoffbrenner, Abgaszündsysteme, elektrische Heizsysteme und Kohlenwasserstoff-Fallen¹⁰¹, in denen unterhalb von 200°C die Kohlenwasserstoffe zwischengespeichert und bei höheren Temperaturen wieder desorbiert werden.

SCR-Katalysator

Die NO_x-Emissionen können durch innermotorische temperaturerniedrigende Maßnahmen wie AGR (Abgasrückführung) gesenkt werden. Dann nehmen jedoch die Emissionen von Partikeln, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zu, außerdem wird die Leistungscharakteristik der Dieselmotoren negativ beeinflusst und der Kraftstoffverbrauch und somit die CO₂-Emissionen steigen an. Wird die Verbrennung hinsichtlich Wirkungsgrad, Leistungsverhalten und Rußbildung optimiert, steigen die Verbrennungstemperaturen und damit die NO_x-Emissionen an. Einen Ausweg aus diesem Ruß-NO_x-Trade-Off Dilemma bietet das als selektive katalytische Reduktion (SCR – *selective catalytic reduction*) bezeichnete Verfahren. Bei einer wirkungsgradoptimierten Verbrennung werden die Stickoxide mit einem Reduktionsmittel (z.B.: Ammoniak NH₃) behandelt, bei der Reaktion entstehen Wasser und elementarer Stickstoff¹⁰².



Das Stickstoffdioxid kann direkt mit Ammoniak zum elementaren Stickstoff und Wasser umgesetzt werden, während Stickstoffmonoxid zunächst teilweise durch Sauerstoff zu NO₂

¹⁰⁰ Maus and Brück, 1996.

¹⁰¹ Kim, Kim, Yie and Moon, 2002.

¹⁰² Trautwein, 2003.

oxidiert wird. Die Reduktion der gesamten Stickoxide verläuft am schnellsten, wenn sie in einer 1:1 Mischung vorliegen (2.38).

Der Einsatz von Ammoniak ist allerdings aufgrund der Korrosivität und gesundheitsgefährdender Eigenschaften nicht unbedenklich. Es werden harmlosere wässrige Harnstofflösungen (32.5 Gew.% Harnstoff in entsalztem Wasser bilden ein eutektisches Gemisch mit einem Kristallisationspunkt von $T = -11^\circ\text{C}$, AdBlue[®], DIN 70070¹⁰³) verwendet, die bei höheren Temperaturen nach folgender Gleichung Ammoniak freisetzen.



Das Reduktionsmittel wird nach der eigentlichen Verbrennung in den Abgasstrang vor dem Katalysator eingebracht. Man unterscheidet zwischen passiven und aktiven SCR-Katalysatoren. Passive Katalysatoren verwenden die im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe zur Reduktion von NO_x (vgl. 2.2.3) und basieren auf Cu-ZSM-5-Zeolithen. Ein weiteres Beispiel ist der SCR-Iridium-Katalysator, der eine deutlich höhere Schwefeltoleranz zeigt. Aktive SCR-Katalysatoren erfordern eine effiziente Vermischung des Reduktionsmittels mit dem Abgas vor dem Katalysatoreintritt. Mit einem Vanadium-Titan-Katalysator liegen die Arbeitstemperaturen zwischen 200°C und 450°C . Laut Verband der Automobilindustrie VDA hat das SCR-Verfahren mit Harnstoff als Reduktionsmittel einen Wirkungsgrad der NO_x -Minderung von über 80%.

Dieselpartikelfilter

Im Dieselpartikelfilter werden bei der Verbrennung emittierte flüssige (HC) und feste (Ruß) Partikel abgeschieden und in einer katalytisch-thermischen Reaktion zu CO_2 und H_2O oxidiert. Man unterscheidet zwischen Wandstrom- und Durchflussfilter. Beim Wandstromfilter wird das Abgas zwangsweise durch die porösen Keramikwandungen geführt, wobei sich die Partikel auf der Oberfläche der Anströmungskanäle abscheiden. Beim Durchflussfilter fließt das Abgas entlang der inneren Oberfläche, die aus dünnen Stahlfolien mit gezielter Strömungsleittechnik besteht. Die Abscheidung der Partikel erfolgt nach drei Abscheidemechanismen. Größere Partikel werden durch Impaktion infolge von Massenkräften abgefangen, etwas kleinere durch Sperreffekte. Für die Nanopartikel ist ausschließlich die Diffusion wirksam. Als Regeneration wird ein Verbrennungsprozess bezeichnet, bei dem der brennbare Rückstand aus elementarem

¹⁰³

2003.

Kohlenstoff (EC) und organischen Kohlenwasserstoffen (OC) weitgehend zum Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion liegt bei 140 kJ/mol und kann katalytisch bis auf 80-90 kJ/mol abgesenkt werden. Für die vollständige Verbrennung müssen während der Regenerationsphase eine Temperatur von ca. 250 °C für eine „passive“ durch Stickstoffdioxid NO₂ eingeleitete Regeneration oder 550°C für eine „aktive“ thermische durch Sauerstoff O₂ eingeleitete Regeneration erreicht werden, um die Pyrolyse der Ruß-Teilchen zu initiieren. Diese Abgastemperaturen sind in den Nutzfahrzeugmotoren und im innerstädtischen Stop&Go Verkehr kaum realisierbar¹⁰⁴.

3 Kraftstoffmikroemulsionen, Formulierung

3.1 Charakterisierung des Diesel-Kraftstoffs

Diesel-Kraftstoff ist ein Gemisch aus verschiedenen Mitteldestillatfraktionen des Rohöls. Im Wesentlichen besteht Diesel aus Kohlenwasserstoffen Parafinen, Naphthenen, Aromaten und Polyaromaten, die zum Teil Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten^{105, 106}. Die Zusammensetzung der anfallenden Mitteldestillate ist stark schwankend und von der Qualität des Rohöls¹⁰⁷ abhängig. Neben der Destillation werden in thermischen, katalytischen und Hydro- (Einsatz von Wasserstoff) Cracking-Verfahren hochmolekulare Ölfractionen in kurzkettigere Kohlenwasserstoffe gespalten, die unter anderem auch für die Herstellung von Diesel genutzt werden. Für die Reduzierung der Korrosivität des Kraftstoffs und von SO_x-Emissionen werden die Mitteldestillate entschwefelt. Im letzten Schritt wird die Dieselmischung aus einzelnen Fraktionen unter Beachtung von Kriterien wie Dichte, Siedeverhalten, Flammpunkt, Kälteverhalten und Cetanzahl zusammengesetzt und additiviert. Als Additive (Konzentration < 1%) werden Oxidationsinhibitoren (*para*-Phenylendiamine, Alkylphenole, Trialkylamine), Entschäumer (Polysiloxane), Korrosionsschutzmittel (amphiphile langkettige Carboxylate, Ester, Amine), Detergentien zum Schutz vor Ablagerungen im Einspritzsystem (Amine, Amide, Imidazoline, Polyalkylamine/Succinimide), Antistatika (calciumhaltige Verbindungen), Aromastoffe und Biozide (Formaldehyd-Derivate, Isothiazolone, Triazine, N,N-Methylenbis(5-Methyloxazolidine) und Borsäurederivate) zugegeben. Der Trübungspunkt und die Filtrierbarkeitsgrenze können durch entsprechende Additive (Polymere auf Basis von Ethylen-Vinyl Acetaten, ungesättigten Estern, Imiden, Olefinen)

¹⁰⁵ Hardy and Wechter, 1994.

¹⁰⁶ Link, Baltrus and Zandhuis, 2007.

¹⁰⁷ Li, Zhang, Yao, Sun, Fan and Chen, 2007.

reduziert werden. Durch Lubricity-Additive (Fettsäuren) kann die Schmierfähigkeit des entschwefelten Diesekraftstoffs verbessert werden. Mit organischen Peroxiden und Nitro-Verbindungen (Alkyl-, Ether-, Alkyldiglykol-Nitrate) wird die Zündwilligkeit des Kraftstoffs erhöht¹⁰⁸. Die Zündwilligkeit von Diesekraftstoffen wird durch die Cetanzahl wiedergegeben. Die Cetanzahl wird in genormten Einzylinder-Prüfmotoren bestimmt, wobei mit konstantem Zündverzug zwischen Kraftstoffeinspritzung und Verbrennungsbeginn gearbeitet wird. Im CFR-Motor EN ISO 5 165 wird dies, abhängig vom Kraftstoff, durch Veränderung des Verdichtungsverhältnisses erreicht (hohe Kraftstoff-Zündwilligkeit erfordert Absenkung des Verdichtungsverhältnisses). Im alternativ einsetzbaren BASF Prüfmotor (DIN 51 773) wird konstanter Zündverzug durch variable Drosselung der Ansaugluft erreicht. Als Vergleichskraftstoffe werden Cetan ($C_{16}H_{34}$) und α -Methyl-Naphthalin mit definierter Cetanzahl 100 bzw. 0 verwendet⁵. Die letzte Neuerung wurde am 1. Januar 2007 eingeführt, demnach werden dem konventionellen Diesel-Kraftstoff 5 Vol.% Biodiesels (Rapssäuremethylester) beigemischt¹⁰⁹.

Die komplizierte und sich ständig ändernde Zusammensetzung des Diesels macht sich bei der Bestimmung des Phasenverhaltens bemerkbar. In Abbildung 3-1 werden $T(\gamma)$ -Schnitte durch das Phasenprisma des Systems $H_2O - \text{Diesel} - C_6E_3$ ($\tilde{\gamma} = 0.56$; $\tilde{T} = 64.52^\circ\text{C}$) mit dem Standardsystem $H_2O - n\text{-Dekan} - C_6E_3$ ($\tilde{\gamma} = 0.47$; $\tilde{T} = 52.85^\circ\text{C}$) bei $\phi = 0.50$ verglichen. Beide Systeme zeigen das für eine ternäre Mikroemulsion mit einem kurzketigen Alkylpolyglykoether typische Phasenverhalten mit einem ausgeprägten Dreiphasengebiet und hohen, für die vollständige Solubilisierung der wässrigen und öligen Phase benötigten, Tensidmengen. Die Phasengrenzen des Standardsystems mit reinen Komponenten liegen symmetrisch bezüglich der durch den \tilde{X} -Punkt gehenden Horizontalen. Wird n -Dekan durch Diesel (Aral) ersetzt, verschiebt sich die Lage des \tilde{X} -Punktes zu höheren Temperaturen und höheren Tensidmassenbrüchen γ . Das Dreiphasengebiet im System mit Diesel verliert die symmetrische Form aufgrund von Extraktionseffekten, die Symmetrie der Phasengrenzen im Einphasengebiet bleibt jedoch erhalten. Dieses Phasendiagramm wurde im November 2003 mit dem Winterdiesel der Tankstellenkette Aral (2003) aufgenommen.

¹⁰⁸ Ullmann, 2002.

⁵ Basshuysen and Schäfer, 2002.

¹⁰⁹ 8. Mai 2003.

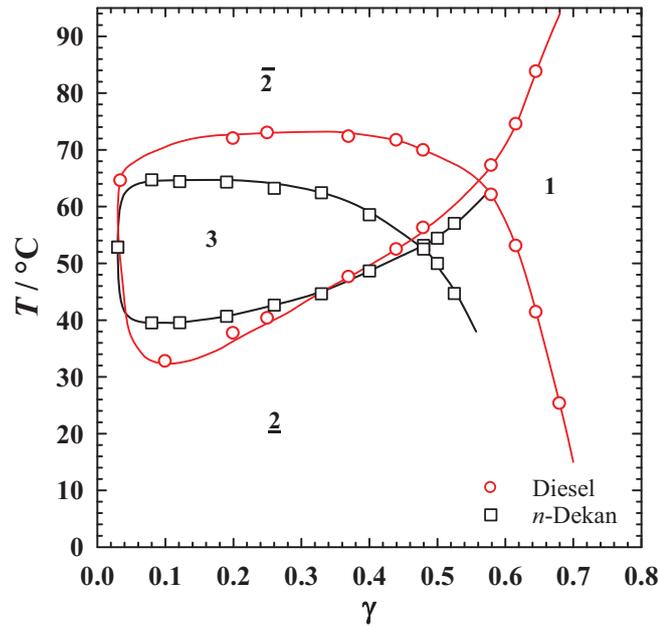


Abbildung 3-1: Phasendiagramme der Systeme: H_2O – Diesel(Kreise)/ n -Dekane(Quadrate, gemessen von Dipl. Chem. Elena Khazova) – C_6E_3 bei $\phi = 0.50$.

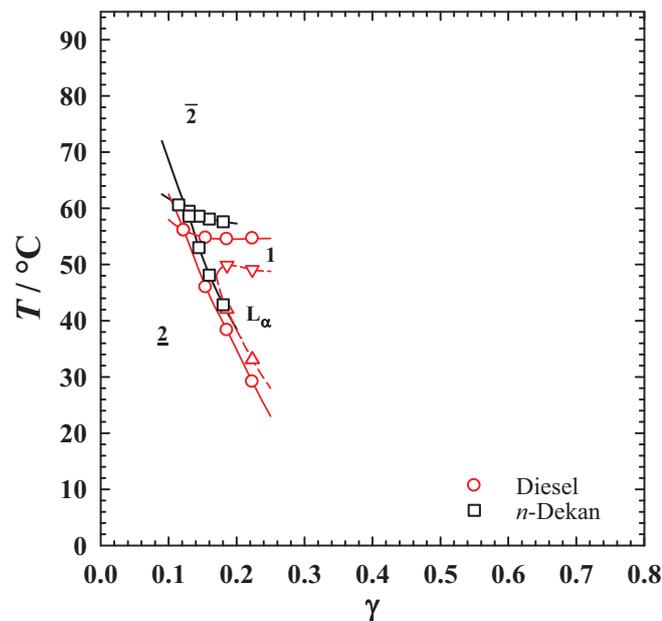


Abbildung 3-2: Phasendiagramme der Systeme: H_2O – Diesel(Kreise)/ n -Dekane¹¹⁰ (Quadrate) – Walloxen TR60 mit $\alpha = 0.50$.

Im November 2007 wurde bei der Charakterisierung eines technischen Tensides, Tridecylpolyglykolethers (Walloxen TR 60 $\hat{=}$ C_{13}E_6) ein anderer Trend festgestellt (Abbildung 3-2). Das Standardsystem H_2O – n -Dekane – Walloxen TR60 mit $\alpha = 0.50$ ($\tilde{\gamma} = 0.126$; $\tilde{T} = 59.70^\circ\text{C}$) wies im Vergleich zum System mit Winterdiesel der Tankstellenkette Aral (2007) H_2O – Diesel – Walloxen TR 60 mit $\alpha = 0.50$ ($\tilde{\gamma} = 0.122$;

¹¹⁰

Mboumi, 2008.

$\tilde{T} = 56.10^{\circ}\text{C}$) einen geringfügig ineffizienteren und bei höheren Temperaturen ($\Delta T = 3.6^{\circ}\text{C}$) liegenden \tilde{X} -Punkt auf. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Dieselöls haben sich verändert, deutlich erkennbar an der Änderung des Phasenverhaltens. Diesel als Öl ist hydrophiler und wesentlich leichter solubilisierbar geworden, was zum Teil durch die Additivierung des Kraftstoffs mit Rapssäuremethylester erklärt werden kann. Die Menge des RME liegt aber bei nur 5 Vol.%. Für einen so stark ausgeprägten Shift sind wahrscheinlich auch andere Faktoren, wie veränderte Volumenverhältnisse der einzelnen Komponenten und neue Additive, verantwortlich.

3.2 Optimierung des Systems

Die Kriterien, die eine Wasser-Diesel Mikroemulsion erfüllen muss, um als Kraftstoff eingesetzt werden zu können, sind klar definiert. Als Erstes müssen die Komponenten vollständig verbrennbar sein, d.h. nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Als zweites muss die formulierte Mikroemulsion ein temperaturinvariantes Phasenverhalten aufweisen. Damit ist gewährleistet, dass sowohl bei Lagertemperatur als auch bei der Betriebstemperatur des Motors und der Einspritzanlage eine einphasige homogene Mischung vorliegt und keine Störungen durch eine Phasenseparation auftreten können. Die Viskosität der Mikroemulsion darf keine Werte annehmen, die die Pumpenleistung im Kraftstoffsystem beeinträchtigen könnten. Als Richtwerte für die Temperaturstabilität und Viskosität werden die in der DIN Norm EN 590¹¹¹ aufgeführten Werte für Dieselkraftstoff betrachtet. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Korrosivität der Mikroemulsion. Der herkömmliche Diesel-Kraftstoff ist aufgrund seiner Zusammensetzung aus unpolaren Kohlenwasserstoffverbindungen weitgehend nicht korrosiv, außerdem werden zusätzlich Antikorrosionsmittel eingesetzt, die Wasser in flüssigkristalliner Form einbinden und so den direkten Kontakt mit den Wänden z.B. im Kraftstoffleitungssystem verhindern. Das in der Mikroemulsion enthaltene Wasser ist in den Nanodomänen, deren Größe mit den Domänen der flüssigkristallinen Phasen vergleichbar ist, eingeschlossen, so dass von der Minimierung der Kontaktfläche Wasser-Metall ausgegangen werden kann. Des Weiteren können mikroemulsionsbildende Komponenten als Auslöser für Korrosion auftreten. Werden als Tenside oder wasser- bzw. öllösliche Additive Verbindungen eingesetzt, die den pH-Wert des mikroemulgierten

¹¹¹ 2004.

Kraftstoffs stark beeinflussen oder leicht eine chemische Reaktion mit Metallen eingehen, so kann es besonderes bei Langzeitanwendung zur vermehrten Korrosionserscheinungen und zum Anstieg der Anzahl der emittierten Partikel, ausgelöst durch Metalloxide oder Salze kommen. Unter Beachtung dieser Anforderungen wurden Mikroemulsionskraftstoffe formuliert.

Den Ausgangspunkt der Untersuchungen stellte das von *Nawrath*⁵¹ entwickelte System H₂O/NH₄Acetat – Diesel – NH₄Oleat/Lutensol[®]TO5 mit $\varepsilon = 0.03$; $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.65$ dar (Abbildung 3-3, schwarze Kreise). Die einzelnen Komponenten, wie Ammoniumacetat und Tenside, weisen in ihrer atomaren Zusammensetzung nur die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auf und sind somit vollständig verbrennbar. Die amphiphile Komponente des Systems basiert auf einer Mischung aus einem einschwänzigen anionischen Tensid, Ammoniumoleat, und einem nichtionischen Alkylpolyglykoether, Lutensol[®]TO5 ($\hat{=}$ C₁₃E₅, BASF). Ammoniumoleat wird *in situ* durch die Zugabe einer äquimolaren Menge Ammoniaklösung zu der Ölsäure (Edenor NRA, Cognis) hergestellt. Das Massenverhältnis des ionischen Tensids in der Tensidmischung $\delta = 0.65$, entspricht dem klassischen Verhältnis⁷⁹, bei dem ein temperaturinvariantes Phasenverhalten erwartet wird.

Die Bestimmung des Phasenverhaltens des Systems wird einerseits durch die langsame Kinetik der Phasenübergänge erschwert und andererseits durch die hohe Effizienz. Bedingt durch die geringe Tensidmenge von unter 10 Gew.%, bei der das System noch einen einphasigen Bereich zeigt, verkleinert sich die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl und die Domänengröße der hydrophilen und hydrophoben Phasen wächst. Die Strukturgröße der Mikroemulsion nähert sich dem Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, was zu Reflektionserscheinungen und einer geringeren Transmission führt. Die optische Erfassung des Phasenverhaltens bei solch effizienten Systemen kann nur noch in Küvetten mit einer Schichtdicke von unter 1 mm durchgeführt werden. Die Bestimmung des \tilde{X} -Punktes ist aus diesem Grund leider nicht möglich.

Alternativ zu dem aus fossilem Öl hergestellten nichtionischen Cotensid Lutensol[®]TO5 ($\hat{=}$ C₁₃E₅) wurde das System auf das chemisch ähnliche auf pflanzlichen Fettsäuren basierende Dehydol[®]LS 4 N ($\hat{=}$ C₁₂₋₁₄E₄, Cognis) umgestellt. Wie erwartet, werden die Phasengrenzen des Systems H₂O/NH₄Acetat – Diesel – NH₄Oleat/ Dehydol[®]LS 4 N mit

⁵¹ Nawrath, 2007.

⁷⁹ Kahlweit and Strey, 1987.

$\varepsilon = 0.05$; $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.65$ (Abbildung 3-3, rote Rauten) zu tieferen Temperaturen verschoben. Begründen lässt sich dies durch die höhere Hydrophobie der hydrophilen Gruppe mit nur 4 EO-Einheiten. Beide Systeme zeigen eine hohe Effizienz und einen relativ breiten Einphasenbereich, dies gewährleistet die Homogenität der Mischung bei Herstellung und Lagerung. Der Nachteil des Systems liegt in der hohen Korrosivität. Das ionische Tensid Ammoniumoleat wird aus der Ölsäure und wässrigen Ammoniaklösung im äquimolaren Verhältnis hergestellt. Nach dem Herstellen der Mikroemulsion ist ein starker Ammoniakgeruch wahrnehmbar, was die Vermutung zulässt, dass Ammoniak im Überschuss vorliegt. Diese überschüssige Menge wird nicht zur Neutralisation der in der Grenzfläche befindlichen Ölsäure gebraucht und bleibt in der wässrigen Phase, was auch durch einen hohen pH-Wert (ca. 12) der Mikroemulsion bestätigt wird. Die wässrige Ammoniak-Lösung wirkt stark korrosiv. Der andere Nachteil des Systems ist die Zweiphasigkeit der Mikroemulsion bei der Betriebstemperatur des Motors und der Einspritzanlage ($T \approx 83^\circ\text{C}$).

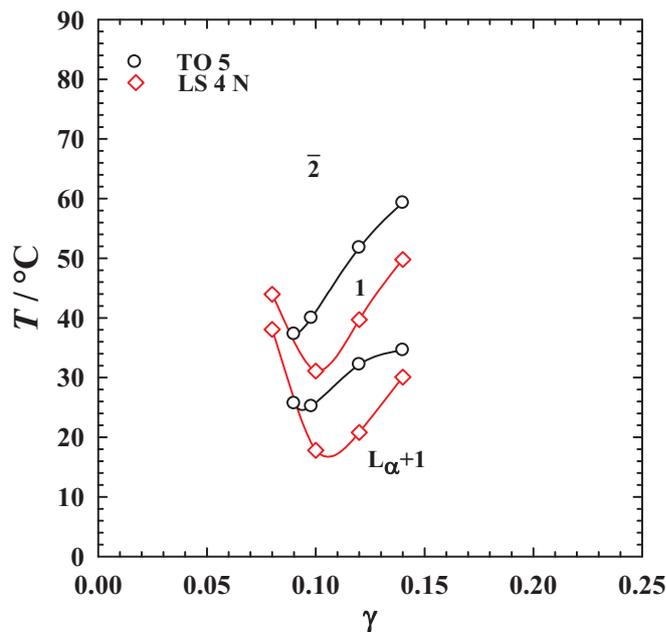


Abbildung 3-3: Phasendiagramm des Systems: $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Acetat}$ – Diesel(Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}$ (100% neutr.) – Lutensol® TO 5(Kreise)/Dehydol® LS 4 N(Rauten), mit $\alpha = 0.80$, $\varepsilon = 0.05$, $\delta(\text{NH}_4\text{Oleat}) = 0.65$.

Betrachtet man das in Abbildung 3-4 am Beispiel des Rapssäuremethylesters gezeigte, von Rottländer⁵² entwickelte System: $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ – RME (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}$ (50% neutr.) mit $\alpha = 0.7166$ und $\psi = 0.227$, so ist eindeutig, dass bei hohen Tensidanteilen $\gamma > 0.20$ die Ausdehnung des Einphasengebiets maximal und die Mikroemulsion im Messbereich von 20°C bis 90°C temperaturinvariant wird. Dies wird durch die

⁵² Rottländer, 2007.

Teilneutralisation der Ölsäure mit Ammoniak erreicht. Aufgrund der hohen Hydrophilie des Tensids kann nur die untere Phasengrenze bestimmt werden. Interessant ist auch die Ausbildung von Öl in Wasser Mizellen in Koexistenz mit einer Öl-Exzess Phase unterhalb der unteren Phasengrenze, die für Systeme mit einem nichtionischen Tensid charakteristisch sind. Die wahrscheinliche Erklärung für dieses Phänomen ist einerseits die Gegenionenkondensation von Ammonium-Kationen an das Ölsäure-Anion und die damit verbundene Zunahme der Hydrophobie des Tensids. Die Ladung der ionischen Kopfgruppe wird durch die Anlagerung des entgegengesetzt geladenen Kations neutralisiert, wodurch die elektrostatische Abstoßung der anionischen Gruppen und somit auch der Platzbedarf des Tensids in der Grenzfläche abnimmt und sich die Krümmung des Tensidfilms ändert. Das System reagiert sehr empfindlich auf Konzentrationsschwankungen des Ammoniaks, was an der Temperaturlage der mit den Kreisen markierten Messpunkte erkennbar ist. Die dazugehörigen Proben wurden einzeln eingewogen, bei der Gesamtmasse der Probe von 5 g liegt die Masse des Ammoniaks im zweistelligen Milligramm-Bereich. Konzentrationsschwankungen sind bei der Menge allein aufgrund der schnellen Verdampfung des Ammoniaks nicht auszuschließen. Mit Dreiecken sind die Messpunkte der Probe aufgetragen, die bei einer hohen Tensidkonzentration eingesetzt und mit der öligen und wässrigen Phase hin zu kleineren γ -Werten verdünnt wurde.

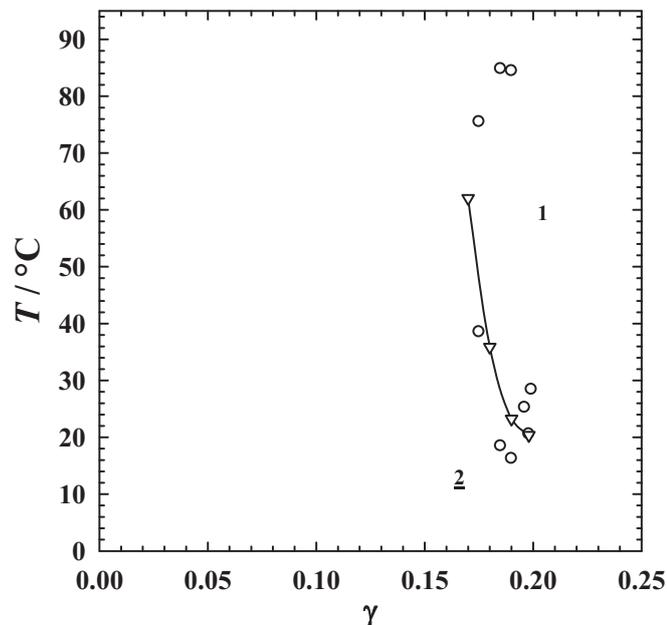


Abbildung 3-4: Phasendiagramm des Systems: $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ – RME (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(50\% \text{ neutr.})$, mit $\alpha = 0.7166$, $\psi = 0.227$. Kreise: einzeln eingesetzte Proben; Dreiecke: Messung durch Verdünnung einer eingesetzten Probe.

Der Verlauf der Phasengrenze beschreibt sehr gut den Trend der streuenden Messpunkte beim Einsetzen der einzelnen Proben. Im Weiteren wurde das Phasenverhalten der ammoniakhaltigen Systeme mit diesem Messverfahren bestimmt.

Als nächstes stellt sich die Frage: wie verhält sich das System $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ – RME (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}$ mit $\alpha = 0.7166$ und $\psi = 0.227$ bei einer Änderung des Neutralisationsgrades der Ölsäure. In Abbildung 3-5 wird die Auswirkung der 10%-tigen Erhöhung des Neutralisationsgrades auf das System dargestellt. Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ – RME (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}$ (60% neutr.) mit $\alpha = 0.7166$ und $\psi = 0.227$ (Kreise) zeigt im Vergleich zum System mit 50% neutralisierter Ölsäure als Tensid eine geringfügige Effizienzsteigerung und eine Ausweitung des Einphasengebiets zu tieferen Temperaturen.

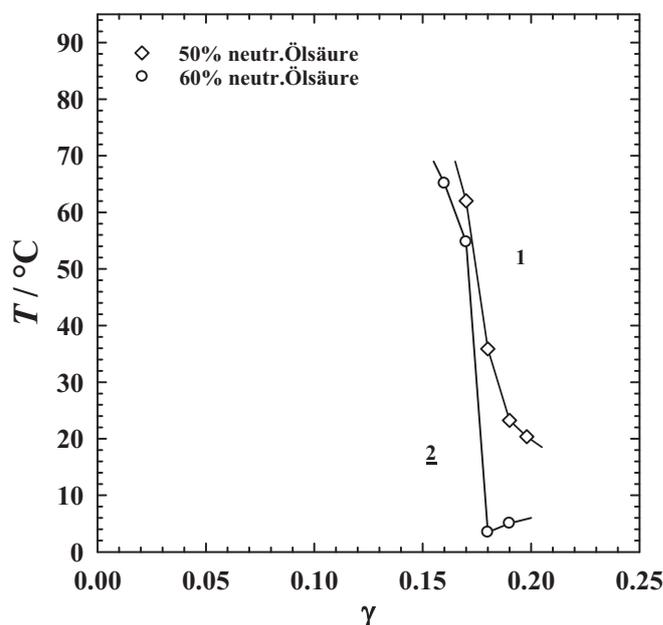


Abbildung 3-5: Phasendiagramm des Systems: $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ – RME (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}$ (50%(Rauten);60%(Kreise) neutr.), mit $\alpha = 0.7166$, $\psi = 0.227$.

Offensichtlich birgt die Änderung des Neutralisationsgrades bei der Herstellung des ionischen Tensids ein nicht ausgeschöpftes Potential und es existiert ein für das jeweilige System optimaler Neutralisationsgrad, bei dem eine maximale Effizienz bei gleichzeitiger maximaler Ausdehnung des Einphasengebietes erreicht werden kann.

Die beiden oben besprochenen Systeme haben Vor- und Nachteile. Gelingt es die Effizienz, resultierend aus der geschickten Kombination ionischer und nichtionischer Tenside, mit der Temperaturinvarianz von Systemen mit teilneutralisierter Carbonsäure zu vereinen, so kann ein Mikroemulsionskraftstoff mit minimaler Tensidmenge und maximaler Temperaturaufweitung des Einphasenbereichs formuliert werden. An dieser Stelle können die Kriterien für die Zusammensetzung der neuen Tensidphase festgehalten werden:

- optimaler Neutralisationsgrad und somit die Menge der ionischen Tensidkomponente,
- geeignetes nichtionisches Cotensid,
- möglichst korrosionshemmende Base und nichtionisches Tensid.

Eine Methode, den optimalen Neutralisationsgrad der Ölsäure im System zu bestimmen, ist die sukzessive Variation des Ammoniak-Gehalts im System bei der Aufnahme der $T(\gamma)$ -Schnitte. Aufgrund der Steilheit der Phasengrenzen und dem damit verbundenen hohen Zeitaufwand für die Messung des Phasenverhaltens, sollte ein schnelles Verfahren für das Erkennen des optimalen Neutralisationsgrades entwickelt werden. In den im Folgenden vorgestellten Diagrammen ist es gelungen, mit Hilfe der Titration bei Raumtemperatur einen für das System geeigneten Neutralisationsgrad festzustellen. Ausgegangen wurde von der Zusammensetzung des Systems H_2O/NH_4 Acetat – Diesel (Aral) – NH_4 Oleat/Ölsäure mit $\alpha = 0.80$, $\varepsilon = 0.05$, γ (Startwert, NH_4 Oleat/Ölsäure) = 0.10 (Kreise), wobei mehrere Proben mit einem jeweils um 5% steigenden Neutralisationsgrad angesetzt wurden. Im nächsten Schritt wurden die Proben unter Rühren mit dem nichtionischen Cotensid Dehydol® LS 4 N bis zur Einphasigkeit titriert. Trägt man, wie in der Abbildung 3-6 gezeigt, die auf die Gesamtmasse der Probe bezogene Cotensidmasse gegen die Variable N (Neutralisationsgrad), so resultiert ein Minimum bei $N = 0.70$ in der Kurve, bei dem das optimale Verhältnis zwischen der Cotensidmenge und dem Neutralisationsgrad vorliegt.

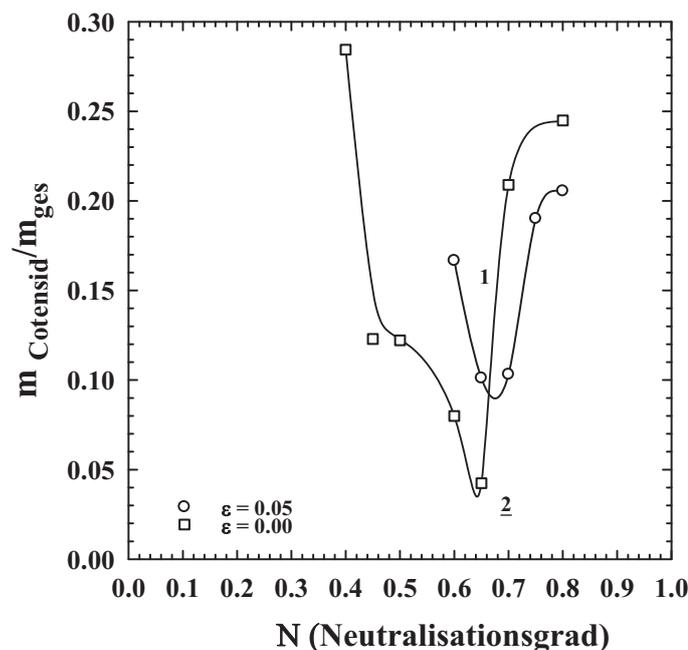


Abbildung 3-6: Neutralisationsgradbestimmung im System: H_2O/NH_4 Acetat – Diesel (Aral) – NH_4 Oleat/Ölsäure/ Dehydol® LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$, $\varepsilon = 0.00$; 0.05, γ (Startwert, NH_4 Oleat/Ölsäure) = 0.10.

Die zweite Kurve (Quadrate) wurde im identischen System H₂O/NH₄Acetat – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure mit $\alpha = 0.80$, $\varepsilon = 0.00$, γ (Startwert, NH₄Oleat/Ölsäure) = 0.10 ohne die Zugabe des Salzes (Ammoniumacetat) in der wässrigen Phase aufgenommen. Das Minimum verschiebt sich zu einem kleineren Wert $N = 0.65$ und es wird weniger nichtionisches Cotensid zur Ausbildung einer einphasigen Mischung benötigt.

Ausgehend von diesen Messungen wurde ein System H₂O – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65% neutr.)/Dehydol[®] LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.65/0.75$ formuliert und $T(\gamma)$ -Schnitte aufgenommen, die in der Abbildung 3-7 dargestellt sind. Im System konnte nur die untere Phasengrenze detektiert werden. Die Erhöhung des Massenanteils des ionischen Tensides NH₄Oleat/Ölsäure(65% neutr.) in der Tensidmischung δ von 0.65 auf 0.75 veränderte geringfügig den Verlauf der unteren Phasengrenze. Mit der Verkleinerung des Neutralisationsgrades wurde ab einem γ -Wert von 0.14 im gesamten Messbereich von 0 bis 95°C Temperaturinvarianz erreicht.

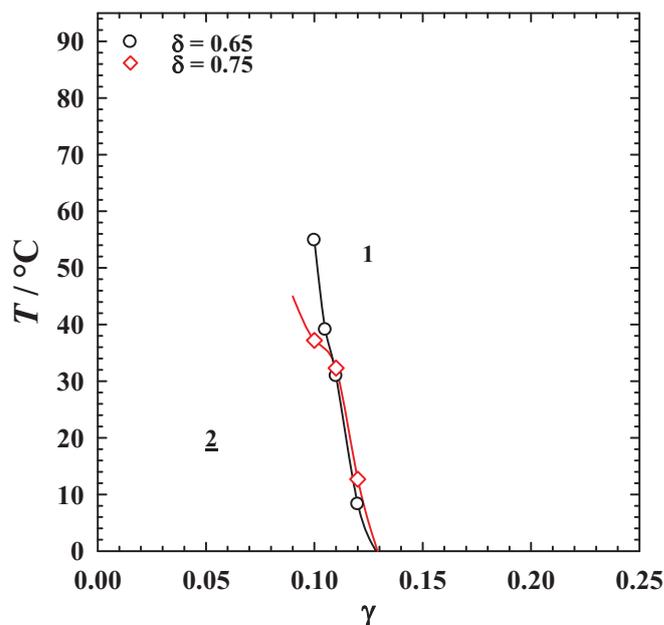


Abbildung 3-7: Phasendiagramm des Systems: H₂O – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65% neutr.)/Dehydol[®] LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$, $\delta = 0.65$ (Kreise); 0.75(Rauten).

Um den Einfluss der Kombination des nichtionischen Tensides mit dem Teilneutralisierten ionischen Tensid NH₄Oleat/Ölsäure(65% neutr.) festzustellen, wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten im System ohne Dehydol[®] LS 4 N: H₂O – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65% neutr.), mit $\alpha = 0.80$ aufgenommen. Auch in diesem System konnte nur der Verlauf der unteren Phasengrenze verfolgt werden, der in der Abbildung 3-8 dargestellt ist. Die Effizienz des Systems nimmt ohne die nichtionische Tensidkomponente in der Tensidmischung drastisch ab, was auch zum Teil mit der

Verschiebung der unteren Phasengrenze zu höheren Temperaturen erklärt werden kann. Bei Betrachtung und Vergleich von Abbildung 3-7 mit Abbildung 3-8 muss die Vergrößerung des γ -Bereichs von 0.25 auf 0.50 berücksichtigt werden. Die Temperaturinvarianz bleibt ohne das nichtionischen Tensid erhalten.

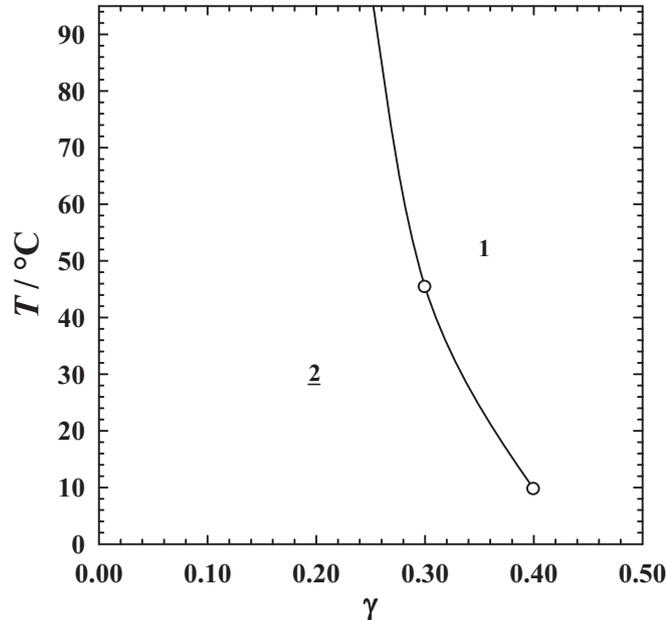


Abbildung 3-8: Phasendiagramm des Systems: H_2O – Diesel (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat/Ölsäure}$ (65% neutr.), mit $\alpha = 0.80$.

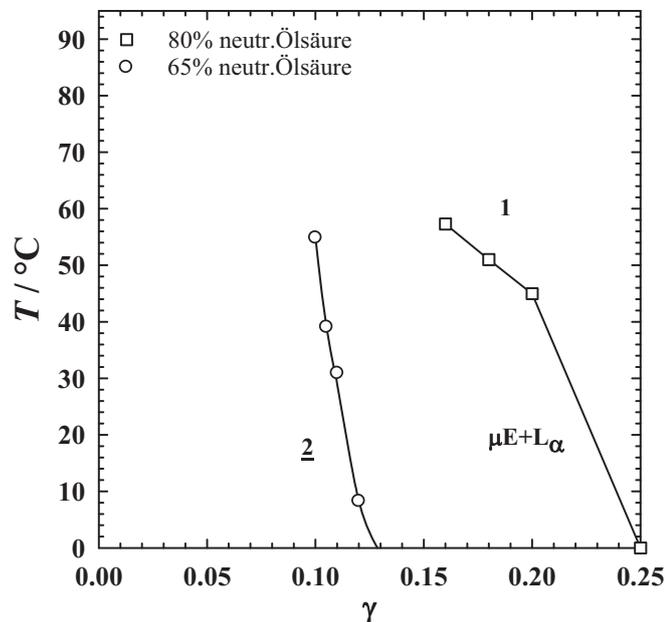


Abbildung 3-9: Erhöhung des Neutralisationsgrades im System: H_2O – Diesel (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat/Ölsäure}$ (65%(Kreise) und 80%(Quadrate) neutr.)/Dehydol[®] LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$, $\delta = 0.65$.

Auch der Einfluss des Neutralisationsgrades auf das System H_2O – Diesel (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat/Ölsäure}$ (65% und 80% neutr.)/Dehydol[®] LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.65$ wurde überprüft. Das System mit 80% neutralisierter Ölsäure in der Tensidmischung

(Quadrate, Abbildung 3-9) zeigt eine geringere Effizienz im Vergleich zu dem System mit der 65% neutralisierten Ölsäure (Kreise). Die untere Phasengrenze wird mit der Erhöhung des Neutralisationsgrades und damit steigendem Anteil des ionischen Tensids zu höheren Tensidmassenbrüchen verschoben. Ursache ist die in den Einphasenbereich bei tieferen Temperaturen eindringende lamellare Phase.

3.3 Einfluss gefrierpunktniedrigender Additive auf das Phasenverhalten von nichtionischen Mikroemulsionen

Die weitere Entwicklung des Systems sollte die Stabilität der Mikroemulsion bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des Wassers gewährleisten. Die gängigen gefrierpunktniedrigenden Komponenten sind ein- und mehrwertige Alkohole. Die Gefrierpunkte der wässrigen Mischungen^{112, 113} sind in Abbildung 3-10 als Funktion des Massenverhältnisses von Frostschutzmittel in Frostschutzmittel-Wasser Mischung ψ aufgetragen.

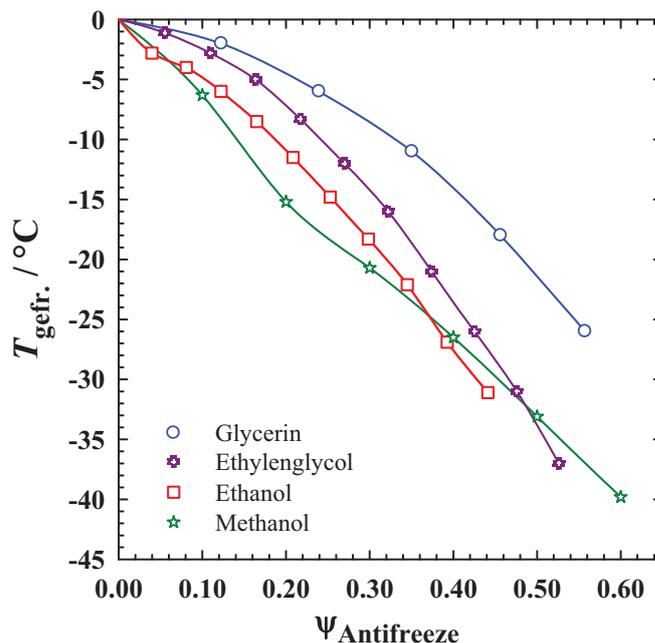


Abbildung 3-10: Gefrierpunktniedrigung im binären System: Frostschutzmittel – Wasser (Daten: Glycerin, Ethylenglycol, Ethanol entnommen aus¹¹³ und Methanol entnommen aus¹¹², die Konzentrations-Angabe wurde von Volumen %, bzw. Gewichts % in Massenverhältnis von Frostschutzmittel in Frostschutzmittel-Wasser Mischung ψ umgerechnet).

Bei niedrigen Massenbrüchen zeigen die Substanzen steigende gefrierpunkttemperaturabsenkende Wirkung in der Reihenfolge Glycerin < Ethylenglycol <

¹¹² Feldman and Dahlstrom, 1936.

¹¹³ Keyes, 1927.

Ethanol < Methanol. Die Komponente mit der effektivsten gefrierpunktniedrigenden Eigenschaft ist Methanol. Methanol besitzt unter den genannten Substanzen die kleinste Molekülstruktur und das größte Dipolmoment. Eine breite Anwendung als Frostschutzmittel ist jedoch wegen der Giftigkeit der Metabolite (Formaldehyd, Ameisensäure) eingeschränkt ¹¹⁴.

In Abbildung 3-11 ist der Verlauf der Phasengrenzen des Standardsystems und dessen Änderung bei sukzessiver Erhöhung des Glycerinsmassenanteils in der wässrigen Phase dargestellt. Die Zugabe des Glycerins bewirkt eine Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen und eine leichte Effizienzsteigerung des Systems. Der Effekt des Glycerins auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen wurde ausführlich von *Strey* ¹¹⁵ untersucht und eine Vermutung aufgestellt, dass Glycerin mit den Oxyethylengruppen des Tensids um das Hydratwasser konkurriert, was wiederum zur schwächeren Hydratisierung der hydrophilen Kopfgruppe und somit zu einem effektiv hydrophoberem Tensid führt.

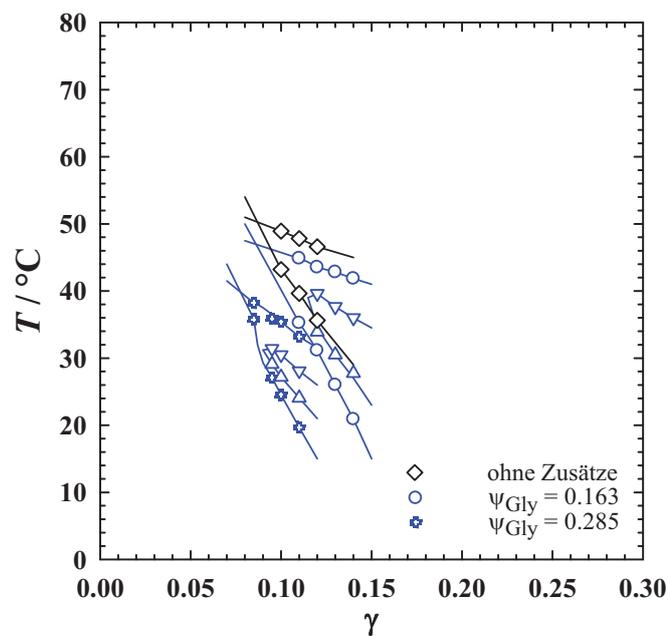


Abbildung 3-11: Phasendiagramm des Systems: H₂O/NaCl/Glycerin – *n*-Dekan – Lutensol[®] TO 5, $\epsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$; $\psi = 0.000$ (Rauten)/0.163(Kreise)/0.285(Kreuze).

Der Einfluss des Ethylenglykols auf das Phasenverhaltens des oben definierten Standardsystems ist in Abbildung 3-12 abgebildet. Auch hier wurde der Massenanteil des Ethylenglykols in der wässrigen Phase systematisch von $\psi = 0.000$ auf $\psi = 0.200$ in zwei Teilschritten erhöht. Die Verschiebung der PIT zu kleineren Temperaturen ist dabei minimal. Auffallend ist die Deformation der Phasengrenzen im Fisch-Schnitt. Für die Übersichtlichkeit wurden nur die für die Betrachtung der Phasengrenzen relevanten

¹¹⁴ 2008.

¹¹⁵ Strey, 1992.

Achsenabschnitte dargestellt. Mit steigendem Ethylenglykolanteil nimmt die Effizienz des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Ethylenglykol} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}} \text{ TO 5}$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$, $\psi = 0.000$; 0.100; 0.200 ab und der Einphasenbereich verengt sich zunehmend. Trotz der Molekülstruktur, die sich um eine $-\text{CH}_2-\text{OH}$ -Einheit von Glycerin unterscheidet, findet man eine destruktive Wirkung des Ethylenglycols bezüglich der Tensideigenschaften. Vergleich man den Schift des X -Punktes mit der in Abbildung 2-10 dargestellten Abhängigkeit des Phasenverhaltens von der C-Kettenlänge und Anzahl der EO-Einheiten im Tensidmolekül, so verschiebt sich der X -Punkt mit steigendem Ethylenglykolanteil in der wässrigen Phase parallel zur γ -Achse in Richtung des homologen Tensids mit kürzerer Kohlenstoffkette und niedrigerer EO-Anzahl.

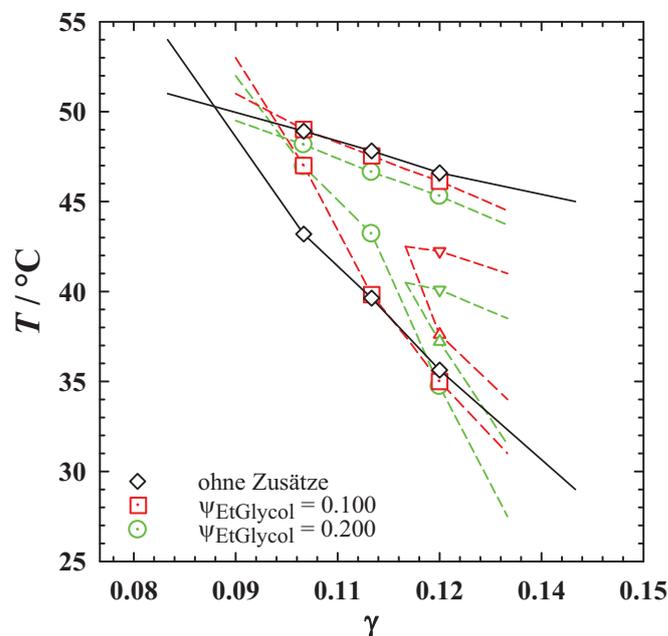


Abbildung 3-12: Phasendiagramme der Systeme: $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Ethylenglykol} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}} \text{ TO 5}$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$; $\psi = 0.000$ (Rauten)/0.100(punktierte Quadrate)/0.200(punktierte Kreise).

Der Effekt des Ethanol auf das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Ethanol} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}} \text{ TO 5}$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$, $\psi = 0.000$; 0.100; 0.200 zeigt die erwartete Erhöhung der Temperaturlage der Phasengrenzen und die Abnahme der Effizienz des Tensids. Wie bereits von *Kahlweit et al.*¹¹⁶ beschrieben, mischen sich kurzkettigen Alkohole (C_iE_0 , $i < 3$) vollständig mit Wasser und adsorbieren teilweise an die tensidische Grenzfläche, in der resultierend eine hydrophilere Pseudokomponente ($\text{C}_i\text{E}_0 + \text{C}_i\text{E}_j$) erzeugt wird. Durch die erhöhte Hydrophilie der Tensidkomponente wird die Temperaturlage der Phasengrenzen zur höheren Werten verschoben und durch die schwach

¹¹⁶ Kahlweit, Strey and Busse, 1991.

ausgeprägten Tenseigenschaften des Alkohols wird mehr Pseudotensidmischung für die vollständige Solubilisierung der Wasser- und Ölphase benötigt.

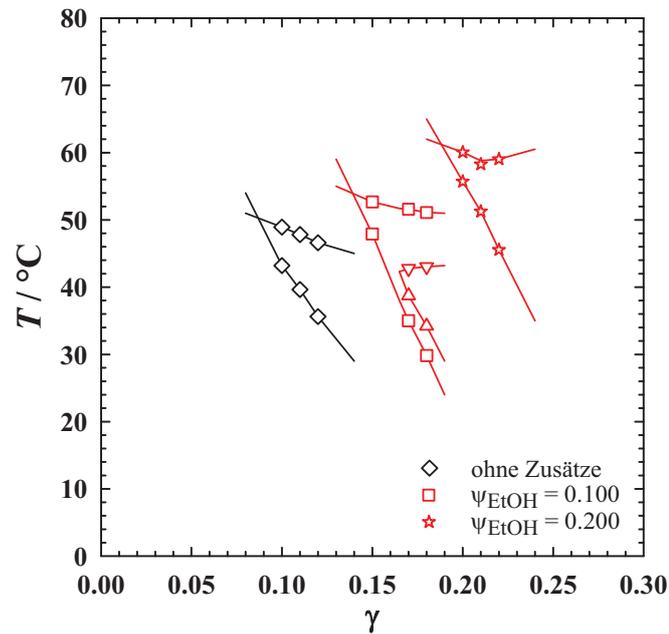


Abbildung 3-13: Phasendiagramm des Systems: $H_2O/NaCl/Ethanol - n\text{-Dekan} - Lutensol^{\text{®}} TO 5$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$; $\psi = 0.000$ (Rauten)/0.100(Quadrate)/0.200(Sterne).

Etwas milder fällt der oben beschriebene Effekt beim kurzketzigeren Homolog der Alkohol-Reihe, Methanol, aus. Zwar findet auch die Verschiebung der Phasengrenzen im System $H_2O/NaCl/Methanol - n\text{-Dekan} - Lutensol^{\text{®}} TO 5$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$, $\psi = 0.000$; 0.100; 0.200 mit Zunahme des Methanolanteils in der wässrigen Phase zu höheren Temperaturwerten und steigenden Tensidkonzentrationen (Abbildung 3-14) statt, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Systemen mit Ethanol. In den Systemen $H_2O/NaCl/Methanol/Ethanol - n\text{-Dekan} - Lutensol^{\text{®}} TO 5$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$, mit 20 Gew.% Alkohols ($\psi = 0.200$) in der wässrigen Phase ist beispielsweise die Zunahme der Tensidkonzentration am X-Punkt im Vergleich zum Standardsystem ohne Alkohol beim Methanol, $\Delta\gamma = 0.063$, geringer als bei Ethanol $\Delta\gamma = 0.101$; die Zunahme der Temperatur am X-Punkt beträgt bei Methanol $\Delta T = 9.2$ °C und bei Ethanol $\Delta T = 11.2$ °C.

In Abbildung 3-15 ist die Temperaturverschiebung der X-Punkte mit Frostschutzmittel ausgehend vom Standardsystem $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - Lutensol^{\text{®}} TO 5$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$ in Abhängigkeit des jeweiligen Alkoholmassenanteils in der Wasser-Alkohol Mischung ψ aufgetragen. Mit Abnahme der $-CH_2-OH$ -Einheiten findet eine Umkehr von temperaturabsenkenden Eigenschaften beim Glycerin über Ethylenglycol bis hin zur temperaturerhöhenden Eigenschaften beim Methanol statt. Die darauf folgende Verlängerung der C-Kette beim Ethanol bewirkt eine weitere Zunahme der Temperaturlage des Fischschwanzpunktes im System.

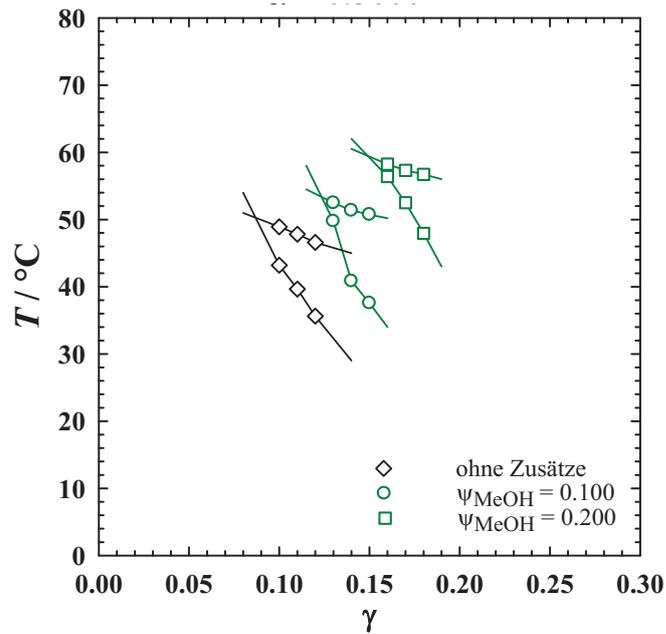


Abbildung 3-14: System: $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Methanol} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^\text{®} \text{ TO 5}$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$; $\psi = 0.000(\text{Rauten})/0.100(\text{Kreise})/0.200(\text{Quadrate})$.

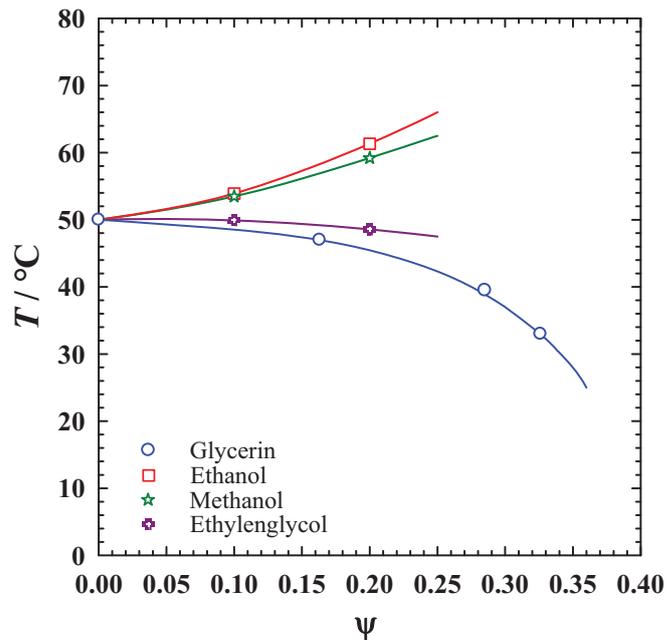


Abbildung 3-15: Temperaturverschiebung der X -Punkte der Mikroemulsionen mit Frostschutzmittel ausgehend vom Standardsystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^\text{®} \text{ TO 5}$, $\varepsilon = 0.0058$, $\alpha = 0.50$ in Abhängigkeit von dem Massenanteil des jeweiligen Alkohols in Wasser-Alkohol Mischung ψ .

3.4 Einsatz gefrierpunktabsenkender Additive in Wasser-Diesel Mikroemulsionen

Nach der Untersuchung des Einflusses gefrierpunktniedrigender Substanzen auf das Phasenverhalten nichtionischer Mikroemulsionen, werden diese nun in die ionisch-

nichtionische Mikroemulsionen integriert. Als erste zu untersuchende Substanz wurde Glycerin aufgrund der effizienzsteigernden Wirkung ausgewählt. Um zu überprüfen, welche Menge an Glycerin das Phasenverhalten in seiner Temperaturlage nicht wesentlich beeinträchtigt, wurde das Ausgangssystem H_2O – Diesel (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{Dehydol}^{\text{®}}$ LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.65$ (Abbildung 3-7) bei einer konstanten Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ mit Glycerin titriert. In der Auftragung im Gibbsschen Phasendreieck, das einen horizontalen Schnitt bei konstanter Temperatur durch das Phasenprisma darstellt, wird das untersuchte System zu einem pseudoternären System zusammengefasst. Eine der Pseudokomponenten besteht aus der Wasser-Diesel Mischung mit einem konstanten Massenverhältnis $\alpha = 0.80$, die tensidische Komponente beinhaltet die Mischung aus mit Ammoniak teilneutralisierter Ölsäure und nichtionischem Tensid $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{Dehydol}^{\text{®}}$ LS 4 N mit $\delta = 0.65$ und die dritte Komponente stellt Glycerin dar. Wie aus dem Diagramm in Abbildung 3-16 ersichtlich, wird durch die Zugabe des Glycerins schon bei geringen Tensidkonzentration $\gamma = 0.12$ das Einphasengebiet passiert.

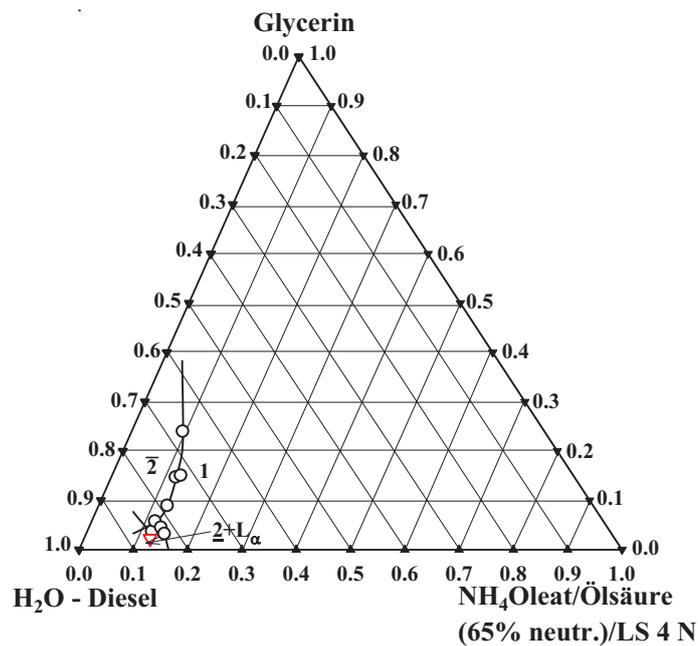


Abbildung 3-16: Horizontaler Schnitt bei konstanter Temperatur durch das Phasenprisma des Systems: H_2O – Diesel (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{Dehydol}^{\text{®}}$ LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$, $\delta = 0.65$, titriert mit Glycerin bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Glycerins auf das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.50$, $\psi = 0.10/0.20$ mit Diesel als Ölkomponente überprüft (Abbildung 3-17). Die Temperaturabsenkung des X-Punktes ist analog zu der im System mit *n*-Dekan (vgl. Abbildung 3-11). Allerdings konnte

im System mit Diesel als Ölkomponente mit einem Glycerin-Massenanteil von bis zu $\psi = 0.20$ keine Effizienzsteigerung beobachtet werden, die Effizienz bleibt unabhängig vom Glycerinanteil praktisch unverändert. An dieser Stelle wurde auf das Tensid Lutensol[®] TO 5 zurückgegriffen. Lutensol ist im großen Maßstab verfügbar und erlaubt daher die Formulierung des ersten Systems in geeigneter Menge für die motorischen Untersuchungen bei nur geringen Unterschieden im Phasenverhalten (vgl. Abbildung 3-3). Für die ersten motorischen Tests wurde das Glycerinmassenverhältnis in der wässrigen Komponente auf $\psi = 0.16$ eingestellt, wodurch der Gefrierpunkt des Wassers auf ca. $T = -3.5^{\circ}\text{C}$ abgesenkt wird, die Effizienz des Systems H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.50$ und $\psi = 0.16$ jedoch, kaum beeinflusst wird. Die Temperatur des X-Punktes senkt sich moderat um ca. $\Delta T = 6^{\circ}\text{C}$.

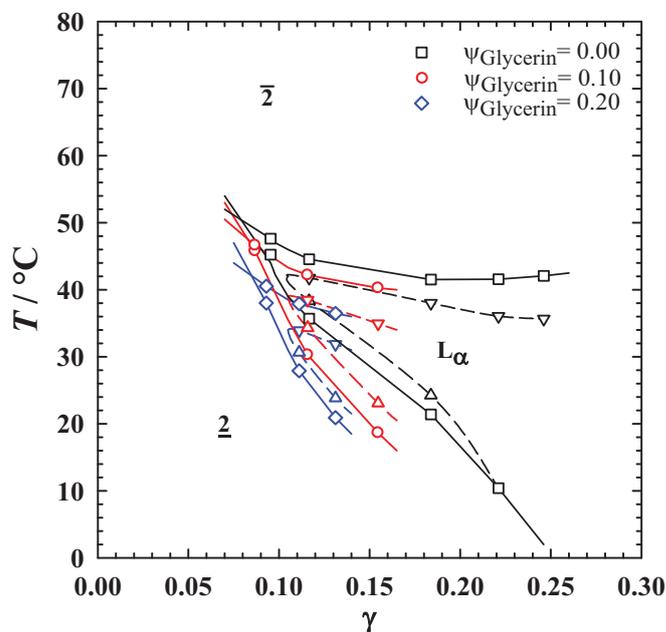


Abbildung 3-17: Phasendiagramm des Systems: H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.50$, $\psi = 0.00$ (Quadrate)/0.10(Kreise)/0.20(Rauten).

Aufgrund der gleichzeitigen Änderung zweier Parameter, der Addition des Glycerins zu der wässrigen Komponente und der Umstellung des nichtionischen Tensids von Dehydol[®] LS 4 N auf Lutensol[®] TO 5, im System H₂O – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Dehydol[®] LS 4 N, mit $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.65$ (Abbildung 3-7) wurde der optimale Neutralisationsgrad im System H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, und γ (Startwert, HN₄Oleat/Ölsäure) = 0.10 erneut überprüft. Wie in Abbildung 3-18 gezeigt, ändert sich der Kurvenverlauf in Abhängigkeit der Masse des nichtionischen Tensids vom Neutralisationsgrad der ionischen Tensidkomponente im Vergleich zum System H₂O –

Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Dehydol[®] LS 4 N mit $\alpha = 0.80$, und $\gamma(\text{Startwert, HN}_4\text{Oleat/Ölsäure}) = 0.10$. Das erhaltene Minimum ist nicht so deutlich ausgeprägt wie mit dem Cotensid Dehydol[®] LS 4 N, die Lage des Minimums bezüglich des Neutralisationsgrades hat sich aber nicht verändert, das System zeigt ein Optimum bei $N = 0.65$.

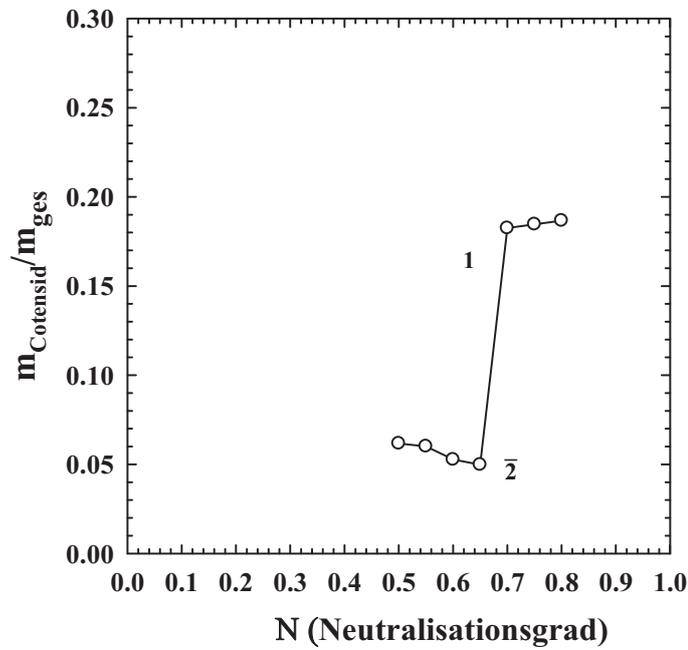


Abbildung 3-18: Neutralisationsgradbestimmung im System: H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, und $\gamma(\text{Startwert, HN}_4\text{Oleat/Ölsäure}) = 0.10$.

Nachdem alle Komponenten und Parameter für die Formulierung einer effizienten und temperaturinvarianten Mikroemulsion ermittelt sind, wird das Phasenverhalten des resultierenden Systems H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\psi = 0.16$ und $\alpha = 0.80$ in $T(\gamma)$ -Schnitten durch das pseudoternäre Phasenprisma ermittelt. In Abbildung 3-19 sind die $T(\gamma)$ -Schnitte bei konstanten Öl zu Wasser plus Öl Massenverhältnissen $\alpha = 0.80(\text{links})/0.90(\text{rechts})$ dargestellt. Beide Systeme zeigen eine Temperaturinvarianz im gesamten Messbereich von 0 bis 95°C ab einem Tensidmassenbruch $\gamma = 0.11$. Die X-Punkte konnten aufgrund der hohen Effizienz und der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der optischen Bestimmung des Phasenverhaltens nicht genau ermittelt werden.

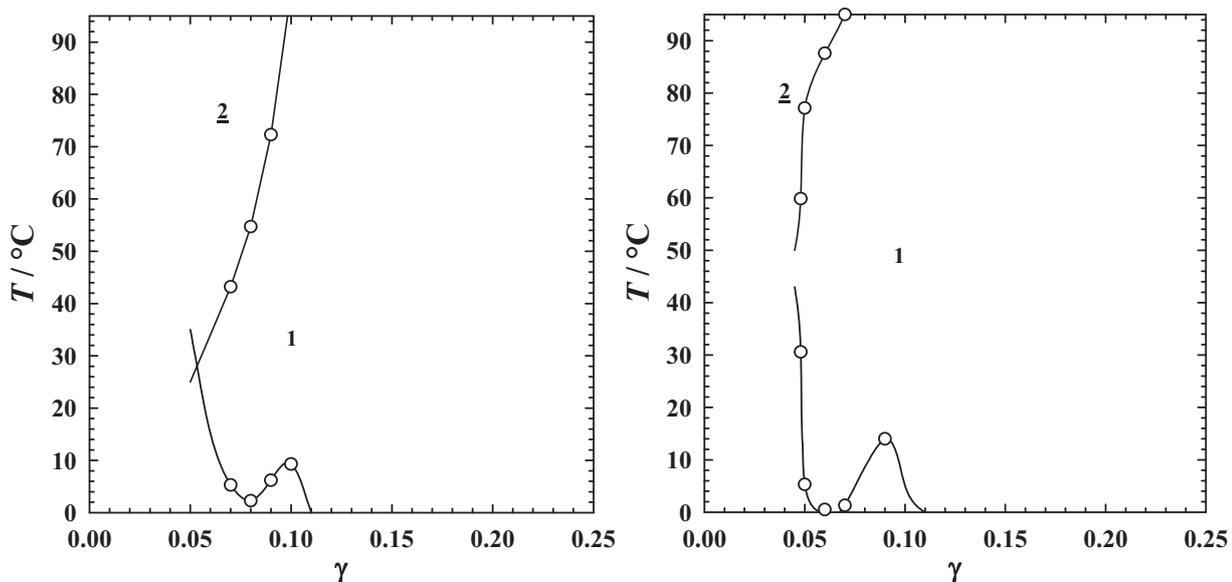


Abbildung 3-19: Phasendiagramm des Systems: H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.80$ (links) und $\alpha = 0.90$ (rechts), $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$.

Insgesamt sind die Ergebnisse zufriedenstellend, es wurde ein erstes, im gesamten Messbereich temperaturinvariantes und effizientes System der Zusammensetzung H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.80/0.90$, $\psi = 0.16$ und $\delta = 0.65$ formuliert, das mit nur 11 Gew.% Tensidmischung als fertiger Kraftstoff eingesetzt werden kann. Mit Mikroemulsionskraftstoffen auf Basis der oben vorgestellten Systeme wurden motorische Untersuchungen sowohl auf Prüfstandmotoren, als auch am Rollprüfstand durchgeführt, die im Kapitel 5.1 und 5.1.2 vorgestellt werden.

3.5 Auswahl geeigneter nichtionischer Cotenside für Wasser-Diesel Mikroemulsionen

Für die umsichtige und rationelle Verwendung von natürlichen Ressourcen, Verringerung der Abhängigkeit vom Erdöl, Einsparung der verkehrsbedingten CO₂-Emissionen und der Einhaltung des Kyoto-Protokolls fordert die Europäische Union in der Richtlinie 2003/30/EG vom 8.Mai 2003 die Verwendung von Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor¹¹⁷. Zur Umsetzung dieser Richtlinien wurde am 18. Dezember 2006 vom Bundestag das Biokraftstoffquotengesetz beschlossen¹¹⁸, in dem der Mindestanteil von Biokraftstoff an der Gesamtmenge des Otto- und

¹¹⁷ UNION, 8. Mai 2003.

¹¹⁸ Bundestag, 2006.

Dieselmotoren, die in Verkehr gebracht werden, festgelegt wird. Ab dem Jahr 2015 wird diese Quote 8,0 Prozent, bezogen auf den Energiegehalt, betragen. Einsatz biogener mikroemulsionsbildender Additive ermöglicht eine sinnvolle Umsetzung der Gesetzgebung, indem nicht nur der CO₂-Ausstoß aufgrund des geschlossenen Kohlendioxidkreislaufs pflanzlicher Materialien reduziert wird, sondern auch der Schadstoffausstoß durch das dem Verbrennungsprozess in Mikroemulsionsform zugeführte Wasser minimiert wird.

3.5.1 Zuckertenside

Eine Klasse der biogenen nichtionischen Tenside – sind Zuckertenside, z.B. Sorbitansäureester und deren Ethoxylate, die durch Veresterung von D-Sorbit synthetisiert werden¹¹⁹. In dieser Arbeit wurden die Produkte TEGO[®] SMO V und TEGO[®] SMO V 80 von Evonik in Wasser-Diesel Mikroemulsionen charakterisiert und eingesetzt. Gewonnen werden die Tenside aus Palmfrüchten, Raps oder Sonnenblumenöl (Ölsäure) sowie Mais (Sorbit), sie sind umweltverträglich und biologisch abbaubar¹²⁰.

Für die Charakterisierung des Einflusses der nichtionischen Tenside auf das Phasenverhalten wurde als Standard das System H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ und den Koordinaten des X-Punktes ($\tilde{\gamma} = 0.079$; $\tilde{T} = 50.44^\circ\text{C}$) gewählt. In Abbildung 3-20 ist die Änderung des Phasenverhaltens des Standardsystems bei Zugabe von TEGO[®] SMO V bzw. TEGO[®] SMO V 80 in einer Variation des Cotensidmassenanteils in der gesamten Tensidmischung (δ -Variation) dargestellt. Die Hauptkriterien bei der Auswahl eines für die Formulierung einer effizienten und temperaturinvarianten Wasser-Kraftstoff Mikroemulsion geeigneten Tensides sind Effizienz und stark ausgeprägte Hydrophobie, die im Vergleich zu Lutensol[®] TO 5 (C₁₃E₅) bestimmt werden. Das Tensid TEGO[®] SMO V 80 (Sorbitan Monooleat mit 8 Ethoxygruppen) verschiebt die Phasengrenzen des Standardsystems schon bei einem Massenanteil von 10 Gew.% in der Tensidmischung zu höheren Temperaturen und größeren Tensidmassenbrüchen. Somit ist TEGO[®] SMO V 80 hydrophiler und ineffizienter im Vergleich zum Lutensol[®] TO 5. TEGO[®] SMO V (Sorbitan Monooleat, nicht ethoxyliert) zeigt bei sukzessiver Erhöhung des Tensidmassenbruchs eine Effizienzsteigerung und Temperaturabsenkung im System H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.50$ und $\delta = 0.10/0.20/0.30$. Bei

¹¹⁹ Giacometti, Milin, Wolf and Giacometti, 1996.

¹²⁰ Degussa, 2003.

$\delta(\text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V}) = 0.30$ verschiebt sich die Lage des X -Punktes um $\Delta T = 21.34$ zu tieferen Temperaturwerten und um $\Delta \gamma = 0.03$ zu kleineren Tensidmassenbrüchen. Der HLB-Wert des Tensids $\text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V}$ liegt bei 4.3¹²¹ und es erfüllt die an die nichtionischen Tensidkomponente gestellten Kriterien für den Einsatz in Wasser-Diesel Mikroemulsionen.

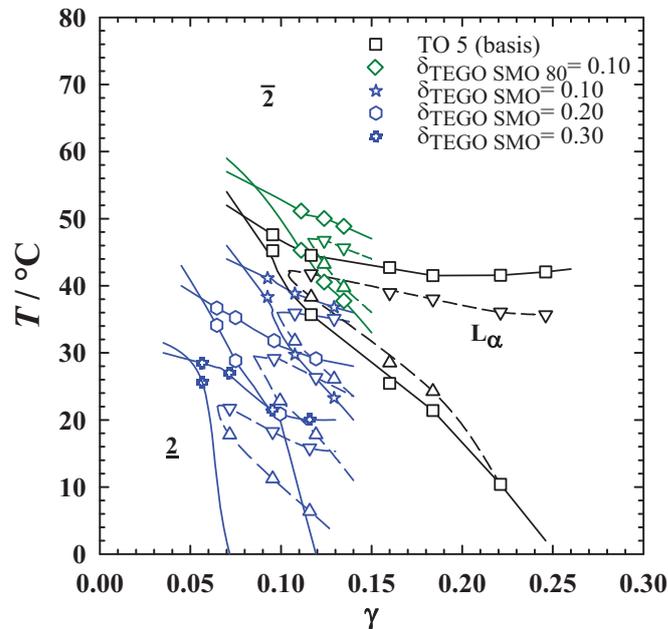


Abbildung 3-20: Untersuchung des Einflusses der Cotenside $\text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V}/\text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V 80}$ auf das Phasenverhalten des Standardsystems $\text{H}_2\text{O} - \text{Diesel (Aral)} - \text{Lutensol}^{\text{®}} \text{TO 5}$ mit $\alpha = 0.50$ in einer δ -Variation.

3.5.2 Fettalkoholethoxylate

Auch klassische langkettige Fettalkoholethoxylate können als effiziente nichtionische Cotenside für die Herstellung von Kraftstoff-Mikroemulsionen genutzt werden. Der Einfluss der linearen langkettigen Fettalkohol Polyethylenglykolether auf das Phasenverhalten des Standardsystems $\text{H}_2\text{O} - \text{Diesel (Aral)} - \text{Lutensol}^{\text{®}} \text{TO 5}$ mit $\alpha = 0.50$ wurde am Beispiel der nichtionischen Tenside der Firma Sasol, $\text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS 3.5 (C}_{16-18}\text{E}_{3-5})$ und $\text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS 11 (C}_{16-18}\text{E}_{11})$, in einer δ -Variation studiert (Abbildung 3-21). Die Verschiebung der Phasengrenzen des Standardsystems auf der Temperatur und γ -Achse entspricht dem im Kapitel 2.1.3 für reine nichtionische Tenside vorgestellten Trend. Mit steigender Kohlenstoffkettenlänge wird das System effizienter (gilt für beide Tenside $\text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS 3.5 (C}_{16-18}\text{E}_{3-5})$ und $\text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS 11 (C}_{16-18}\text{E}_{11})$) und mit steigender Anzahl der EO-Gruppen (gilt für $\text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS 11 (C}_{16-18}\text{E}_{11})$) verschiebt sich die Lage der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen. Im Fall des $\text{Emuldac}^{\text{®}} \text{AS 3.5 (C}_{16-18}\text{E}_{3-5})$ wird

¹²¹

Grant, Cho and C., 2006.

die Lage der Phasengrenzen, im Vergleich zum Standardsystem mit Lutensol[®] TO 5 (C₁₃E₅), zu tieferen Temperaturwerten verschoben.

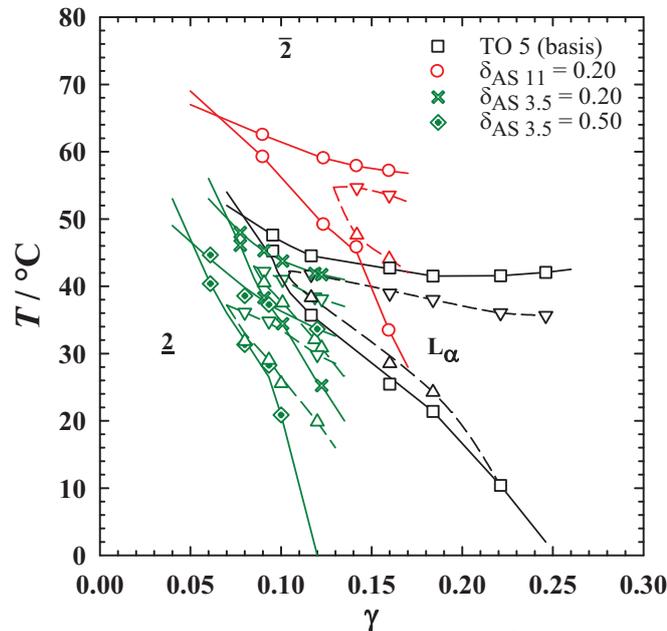


Abbildung 3-21: Untersuchung des Einflusses der Cotenside Emuldac[®] AS 3.5/ Emuldac[®] AS 11 auf das Phasenverhalten des Standardsystems H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ in einer δ -Variation.

3.5.3 Stickstoffhaltige Tenside

Der Einfluss stickstoffhaltiger nichtionischer Tenside auf das Phasenverhalten nichtionischer Mikroemulsionen wurde am Beispiel von langkettigen ethoxylierten Aminen und Amiden der Ölsäure untersucht.

In Abbildung 3-22 ist die Änderung des Phasenverhaltens des Standardsystems H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ gezeigt, indem der Alkylpolyglykolether Lutensol[®] TO 5 (C₁₃E₅) sukzessive durch zweifach ethoxyliertes Ölsäureamin Walloxen OA 20 (C₁₈NE₂) ersetzt wird. Trotz geringerer EO-Gruppenanzahl ist die Hydrophilie des ethoxylierten Amins sehr hoch, bei Substitution von 20 Gew.% Lutensol[®] TO 5 in der tensidischen Phase verschiebt sich die Lage des X-Punktes des Systems auf der Temperaturskala nur um $\Delta T = 10.29^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturwerten. Betrachtet man den Temperaturshift in Abhängigkeit der Abnahme der EO-Gruppenzahl und bei gleichzeitiger Zunahme der Kohlenstoffkettenlänge bei den reinen Alkylpolyglykolethern (Abbildung 2-10) z.B. von C₈E₅ zu C₁₂E₄, so beträgt die Temperaturabsenkung $\Delta T \approx 48^\circ\text{C}$. Die Hydrophilie des Alkylpolyglykolethers nimmt schon mit Verkleinerung des hydrophilen Molekülrests um eine EO-Einheit drastisch ab. Die Fähigkeit des Amins Wasserstoffbrücken auszubauen, ist der des Ethers überlegen (vgl. 2.1.3), damit kann die

moderate Hydrophilie-Abnahme erklärt werden. Die Effizienz-Zunahme ist vergleichbar mit dem Zuckertensid TEGO[®] SMO V, mit nur 20 Gew.% Walloxen OA 20 werden 2.4 Gew.% Tensidmischung in der gesamten Probe weniger für das vollständige Solubilisieren der Öl- und Wasser-Phasen benötigt.

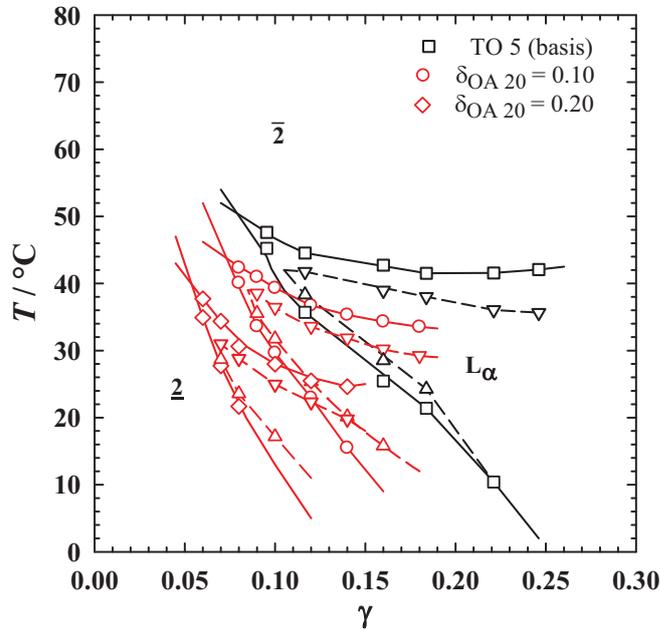


Abbildung 3-22: Untersuchung des Einflusses des Cotensids Walloxen OA 20 auf das Phasenverhalten des Standardsystems H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ in einer δ -Variation.

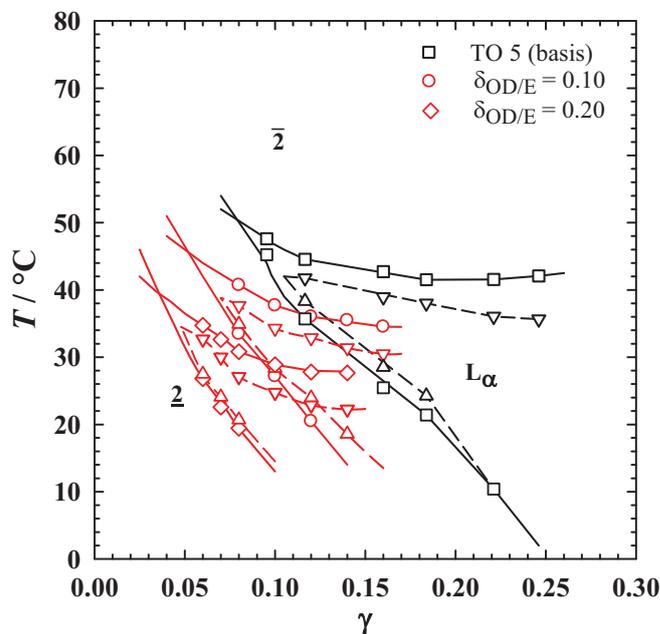


Abbildung 3-23: Untersuchung des Einflusses des Cotensids Wallamid OD/E auf das Phasenverhalten des Standardsystems H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ in einer δ -Variation.

Die ethoxylierten Carbonsäureamide ($C_i(=O)NE_j$) wurden am Beispiel des Tensids der Firma Wallchemie, Wallamid OD/E einem Ölsäurediethanolamid ($C_{18}(=O)NE_2$) untersucht. Im Unterschied zum Walloxen OA 20 enthält das Molekül eine

Carbonylgruppe im hydrophilen Molekülteil. Die Hydrophilie des Tensids Wallamid OD/E ist vergleichbar mit dem untersuchten Amin Walloxen OA 20. Allerdings zeigt das Tensid Wallamid OD/E eine höhere Effizienzsteigerung im System H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$, beim Ersetzen von 20 Gew.% Lutensol[®] TO 5 wird die Lage des X-Punktes des Systems um $\Delta\gamma = 0.043$ zu kleineren Tensidmassenbrüchen verschoben (Abbildung 3-23). Im Weiteren werden effiziente, temperaturinvariante Systeme mit den hier beschriebenen stickstoffhaltigen Tensiden formuliert.

Eine Vergleichsmessung mit dem Kokosfettsäuremonoethanolamid Wallamid KM (C₁₄(=O)NE₁) zeigt die Änderung des Phasenverhaltens beim Einsatz eines hydrophoberen (eine Ethoxy-Einheit weniger) und kurzkettigeren Amids (C₁₄). Die Verschiebung des X-Punktes des Standardsystems H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ mit steigendem Massenanteil δ an Wallamid KM zeigt eine geringere Effizienzsteigerung im Vergleich zum Ölsäurediethanolamid (bei $\delta = 0.20$ um $\Delta\gamma = 0.031$ beim Wallamid KM im Vergleich zu $\Delta\gamma = 0.045$ beim Wallamid OD/E) aufgrund der kürzeren hydrophoben Alkylkette.

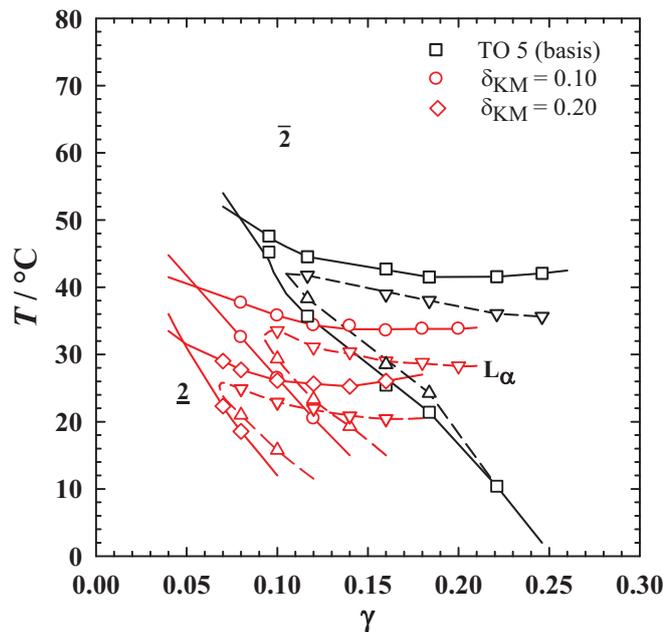


Abbildung 3-24: Untersuchung des Einflusses des Cotensids Wallamid KM auf das Phasenverhalten des Standardsystems H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ in einer δ -Variation.

Die Verschiebung der Phasengrenzen auf der Temperaturskala zeigt eine sehr ausgeprägte Hydrophobie des Wallamids KM $\Delta T \approx -18.61^\circ\text{C}$ im Vergleich zu $\Delta T \approx -10.80^\circ\text{C}$ beim Wallamid OD/E nach Ersatz von 20 Gew.% Lutensol[®] TO 5 im Basissystem. Abbildung 3-25 zeigt den Verlauf der Phasengrenzen in Systemen H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5/Wallamid KM mit $\alpha = 0.50$ und $\delta = 0.00/0.10/0.20$.

3.5.4 Nonylphenoethoxylate

Nonylphenoethoxylate sind billige und sehr effiziente nichtionische Tenside. Aufgrund der hormonellen Wirksamkeit und der schweren biologischen Abbaubarkeit forderte Greenpeace schon 2003 ein generelles Verbot für den Einsatz dieser Tenside als Desinfektionsmittel, Benetzungsmittel in Pestiziden, Waschmittel und Hilfsstoffe bei Textil- und Leder-Herstellung¹²². Beim Einsatz als mikroemulsionsbildendes Additiv in Wasser-Diesel Mikroemulsionen werden die entsprechenden Tenside verbrannt, somit wäre die Frage der biologischen Abbaubarkeit zweitrangig außerdem würden die gesundheitsschädigenden Substanzen mit dem Zweck der Schadstoffminderung in Diesel-Motoren eingesetzt.

Der Einfluss des Nonylphenoethoxylats Marlophen[®] NP 4 (4 EO Gruppen) der Firma Sasol wurde im Standardsystem H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ in Form einer δ -Variation charakterisiert. Es zeigte eine erwartete Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen und geringeren Tensidmassenbrüchen (Abbildung 3-25).

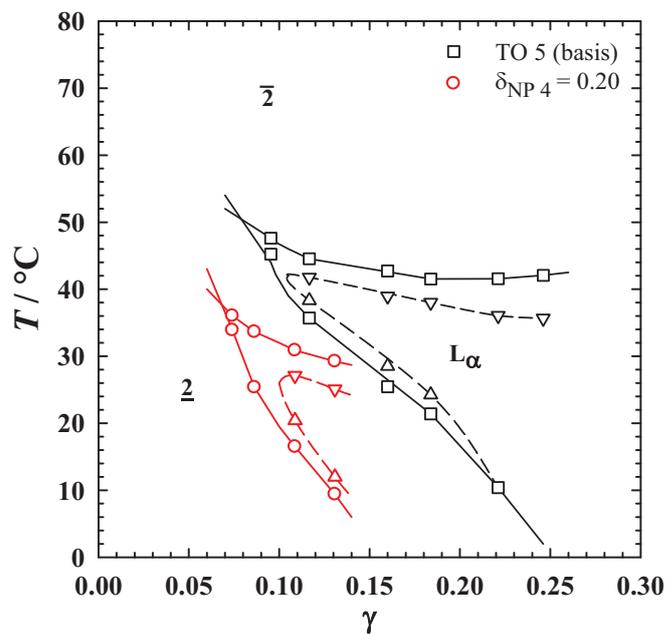


Abbildung 3-25: Untersuchung des Einflusses des Cotensids Marlophen[®] NP 4 auf das Phasenverhalten des Standardsystems H₂O – Diesel (Aral) – Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.50$ in einer δ -Variation.

Interessant erschien ein Vergleich der Tridecylethoxylate (C₁₃) und Nonylphenoethoxylate der Firma Wallchemie mit jeweils identischer EO-Gruppen Anzahl in der hydrophilen Kette (Abbildung 3-26). Während sich die Temperaturlage der Mikroemulsionen mit den Tensiden mit 9 EO-Gruppen, Walloxen TR 90 (C₁₃E₉) und

Walloxen NO 90 (NP(Nonylphenol)E₉), voneinander kaum unterscheidet, verliert das System mit Nonylphenol an Effizienz. Beim Übergang zu den Homologen mit 6 EO-Gruppen findet man eine Hydrophobie-Zunahme beim Walloxen NO 90, die mit einer Temperaturdifferenz in der Lage der Fischschwanzpunkte von $\Delta T \approx 20^\circ\text{C}$ und einer Effizienzzunahme verbunden ist. Dieser Trend setzt sich in der Nonylphenolreihe fort, so dass die einphasige Mikroemulsion im System H₂O – Diesel (Aral) – Walloxen NO 40 mit $\alpha = 0.50$ bei Temperaturen oberhalb 0°C nicht mehr existiert. Die Phasengrenzen des Systems H₂O – Diesel (Aral) – Walloxen NO 60 mit $\alpha = 0.50$ zeigen eine hohe Symmetrie, die eher bei reinen Tensiden zu finden ist. Das System H₂O – Diesel (Aral) – Walloxen TR 40 mit $\alpha = 0.50$ zeigt dagegen deformierte Phasengrenzen, die einem technischen Tensid mit einer hohen monomeren Löslichkeit in der Ölphase zuzuschreiben sind.

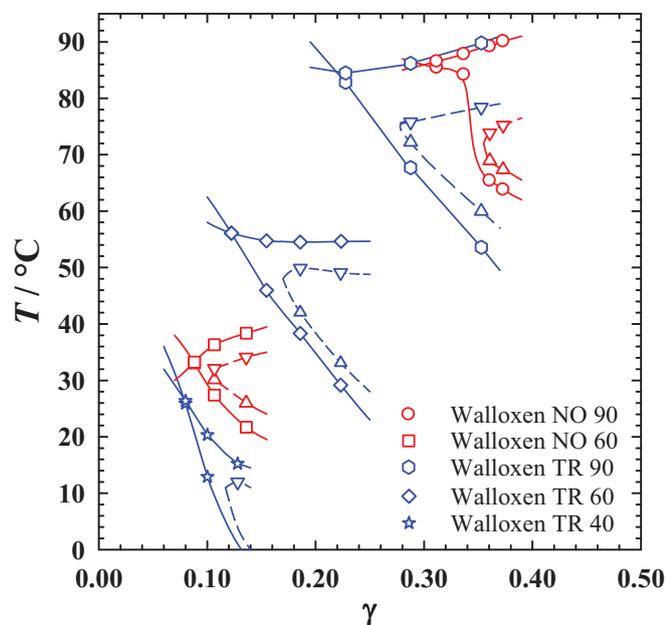


Abbildung 3-26: Phasendiagramme der Systeme: H₂O – Diesel (Aral) – Walloxen NO 60/90; TR 40/60/90 mit $\alpha = 0.50$.

3.6 Wasser-Diesel Mikroemulsionen mit biogenen Additiven

Wie bereits im Kapitel 3.3 beschrieben, wird die größte Stabilität gegenüber Gefriertemperaturen bei relativ geringen Massenanteilen von Methanol und Ethanol in wässrigen Mischungen erreicht. Allerdings bewirkt die Zugabe von Methanol und Ethanol auch eine Effizienzabnahme und eine Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturwerten in Mikroemulsionssystemen. Der Einsatz von effizienten und hydrophoben nichtionischen Cotensiden kann die Wirkung von Alkoholen ausbalancieren.

Das nächste Ziel war die Formulierung von Wasser-Kraftstoff Mikroemulsionen auf Basis von biogenen Komponenten. Die ionische Tensidkomponente Ammoniumoleat/Ölsäure ist aus biologischen Ressourcen zugänglich. Methanol und Ethanol werden in Gärprozessen aus Biomasse gewonnen. Als Cotensid sollte im nächsten Schritt Sorbitan Monooleat eingesetzt werden. Der Versuch, die Vorgehensweise bei der Formulierung ähnlich dem System $H_2O/Glycerin - Diesel (Aral) - NH_4Oleat/Ölsäure(65\%neutr.)$ /Lutensol[®] TO 5 (vgl. Kapitel 3.4) zu gestalten, ist auf Schwierigkeiten bei der Bestimmung des optimalen Neutralisationsgrades gestoßen. Bei der Titration des Ausgangssystems $H_2O - Diesel (Aral) - NH_4Oleat/Ölsäure$ mit $\alpha = 0.80$ und $\gamma(\text{Startwert}) = 0.10$ mit TEGO[®] SMO V wurde bei allen Neutralisationsstufen kein Einphasengebiet bei sinnvollen Cotensidmengen gefunden. Im nächsten Schritt wurde der Neutralisationsgrad bei dem für die Cotenside Lutensol[®] TO 5 und Dehydol[®] LS 4 N bestimmten Wert von 0.65 konstant gelassen. Der wässrigen Phase wurde Ethanol zugesetzt, die Menge wurde aus der Gefrierkurve (Abbildung 3-10) für die $T_{\text{gef.}} = -25^\circ\text{C}$ abgelesen, was einem ψ -Wert von ca. 0.36 entspricht.

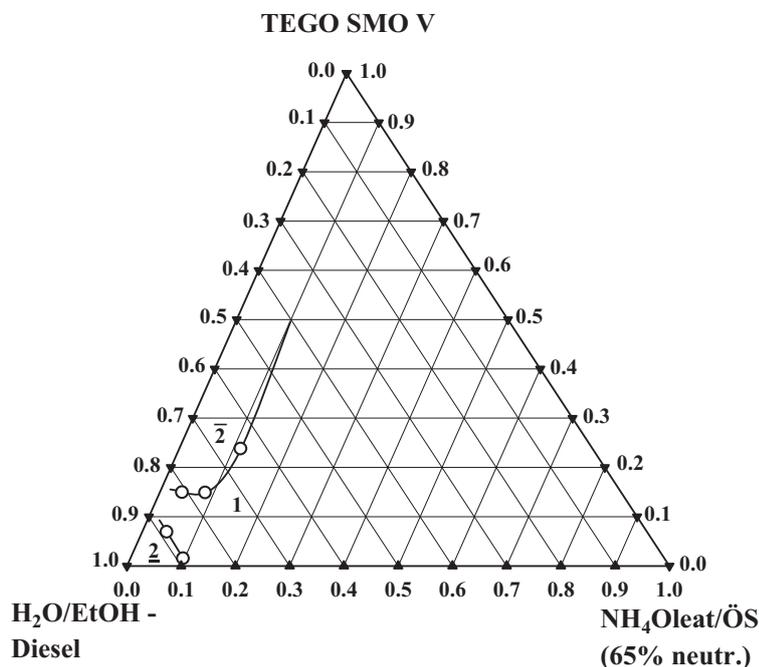


Abbildung 3-27: Horizontaler Schnitt in dem pseudoternären Phasenprisma bei konstanter Temperatur im System $H_2O/Ethanol - Diesel (Aral) - NH_4Oleat/Ölsäure(65\%neutr.)$ /TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Um die Lage des Einphasengebiets im neuen System $H_2O/Ethanol - Diesel (Aral) - NH_4Oleat/Ölsäure(65\%neutr.)$ /TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$ und $\psi = 0.36$ abzuschätzen, wurde das Phasenverhalten in einem temperaturkonstanten Schnitt ($T = 25^\circ\text{C}$) durch das

pseudoternäre Phasenprisma mit H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ zusammengefasst zu einer Komponente, teilneutralisiertem Ammoniumoleat/Ölsäure Gemisch als zweiter und Sorbitan Monooleat als dritter Komponente bestimmt (Abbildung 3-27). Als Resultat wurde ein Einphasengebiet bei kleinen Tensidmassenbrüchen gefunden.

Aus Abbildung 3-27 kann die Tensidmenge und somit Massenverhältnis der nichtionischen und ionischen Tensidkomponenten abgelesen werden. Die Information über den Temperaturverlauf der Phasengrenzen ist aber nicht gegeben, deswegen wurden im nächsten Schritt die $T(\gamma)$ -Schnitte im System H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und zwei unterschiedlichen δ -Werten vermessen. Ein δ -Wert von 0.33 wurde in der Nähe der oberen Phasengrenze und ein $\delta = 0.67$ nahe der unteren Phasengrenze aus dem Phasendiagramm in Abbildung 3-27 abgelesen. In Abbildung 3-28 sind die dazugehörigen $T(\gamma)$ -Schnitte bei unterschiedlichen Zusammensetzungen der Tensidphase dargestellt.

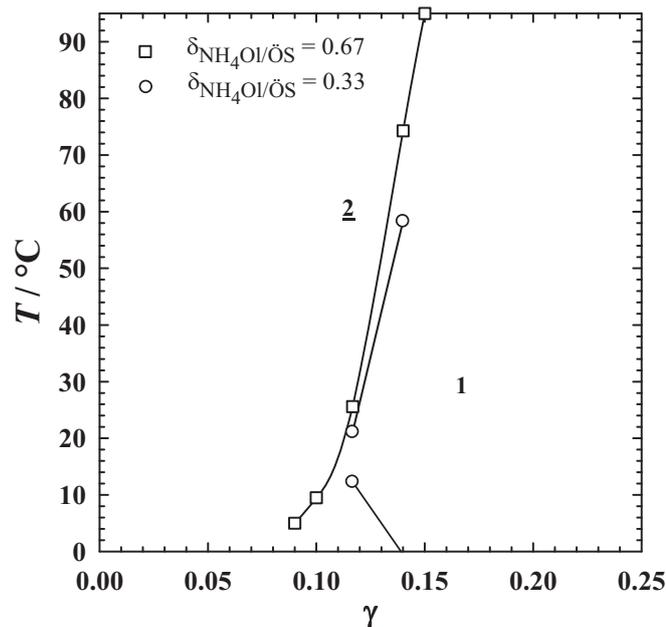


Abbildung 3-28: Phasendiagramme der Systeme: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.33$ (Kreise)/0.67(Quadrate).

Im System H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$ konnte nur die obere Phasengrenze bestimmt werden. Ab einem Tensidmassenbruch von $\gamma = 0.15$ zeigte das System ein temperaturinvariantes Phasenverhalten im gesamten Messbereich und eine für 36 Gew.% Ethanol in der wässrigen Phase vergleichsweise hohe Effizienz. Wird die Menge des ionischen Tensids reduziert ($\delta = 0.33$), verengt sich der Einphasenbereich bezüglich der

Temperaturachse und das System wird ineffizienter. In beiden Fällen zeigt das System ionisches Phasenverhalten, d.h. oberhalb der oberen Phasengrenze findet man eine Öl in Wasser Mikroemulsionsphase in Koexistenz mit einer Ölexcessphase.

Interessant ist die Frage nach dem Einfluss von Ethanol auf das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{TEGO}^\text{®} \text{SMO V}$ mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$. Der Verlauf der Phasengrenzen wurde in einer ψ -Variation von 0.16/0.26 bestimmt und mit dem System mit $\psi = 0.36$ verglichen. Wie aus Abbildung 3-29 ersichtlich, bewirkt die Abnahme des Ethanolgehalts in der wässrigen Phase ähnlich den nichtionischen Mikroemulsionssystemen eine Zunahme der Effizienz, aber einen entgegen gesetzten Temperaturverlauf. Während das nichtionische Mikroemulsionssystem mit steigendem Ethanolgehalt hydrophiler wird und der Einphasenbereich sich zu höheren Temperaturwerten verschiebt, wird das ionische System hydrophober und liegt bei tieferen Temperaturen. Mit abnehmendem Ethanolgehalt wird das System effizienter und zeigt eine flüssigkristalline lamellare Phase nahe der oberen Phasengrenze.

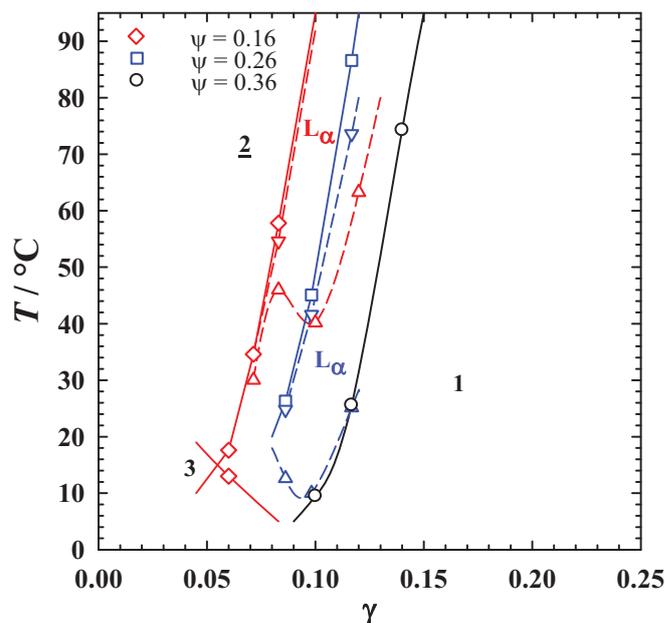


Abbildung 3-29: Variation des Ethanolgehalts in der wässrigen Komponente im System: $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{TEGO}^\text{®} \text{SMO V}$ mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$ (Rauten)/0.26(Quadrate)/0.36(Kreise) und $\delta = 0.67$.

Der Effekt der Effizienzabnahme und der Verkleinerung der lamellaren Phase mit steigender Ethanolmenge kann in beiden Fällen mit der destabilisierenden Wirkung des Ethanols auf die tensidische Grenzschicht (vgl. Kapitel 2.1.6) erklärt werden. Der Temperaturverlauf hängt mit der steigenden Hydrophobie der wässrigen Phase zusammen. Das Tensid bevorzugt die mit zunehmendem Ethanolgehalt hydrophober werdende

Wasserphase und daraus resultiert die Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturwerten.

Bei zwei ψ -Werten wurde das Phasenverhalten des Systems in einer α -Variation überprüft. Die Änderung des Verlaufes der Phasengrenzen im System H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.90/0.80/0.70$, $\psi = 0.16$ und $\delta = 0.67$ in Abhängigkeit des variierenden Öl zu Wasser plus Öl Massenverhältnis ist in Abbildung 3-30 als Funktion des Tensidmassenbruchs γ aufgetragen. Mit steigender Wassermenge erfolgt eine Ausdehnung der lamellaren Phase. Bei 30 Gew.% wässriger Komponente im Wasser-Ethanol-Öl Gemisch koexistieren eine flüssigkristalline und eine Mikroemulsionsphase nebeneinander. Die Lage der Fischschwanzpunkte auf der Temperaturachse beschreibt keine eindeutige Trajektorie. Bezüglich der γ -Achse ist der Verlauf der X-Punkte, wie erwartet. Mit sinkendem α und steigender Ethanolmenge werden die Systeme ineffizienter.

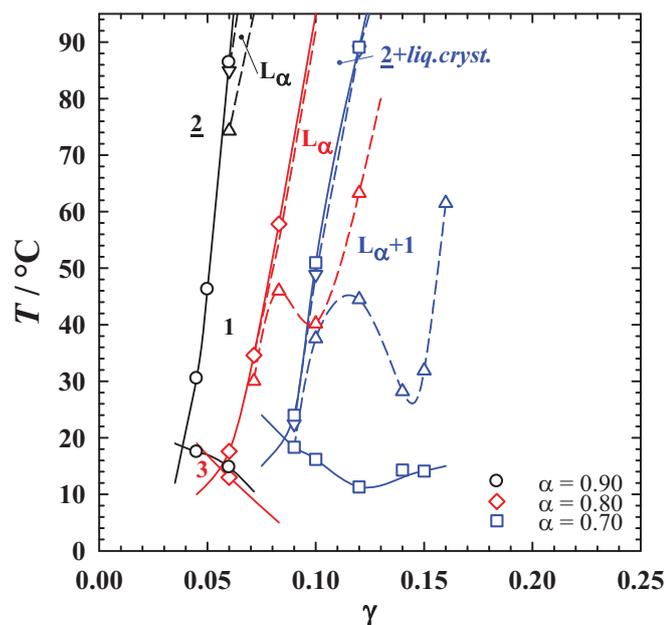


Abbildung 3-30: α -Variation im System: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.90$ (Kreise)/ 0.80 (Rauten)/ 0.70 (Quadrate), $\psi = 0.16$; und $\delta = 0.67$.

Bei einem hohen Ethanolmassenanteil von $\psi = 0.36$ verschiebt sich die Lage der Phasengrenzen des Systems zu tieferen Temperaturen, so dass nur die obere Phasengrenze vermessen werden konnte. Die Phasengrenzen der Systeme H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.90/0.80/0.70$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$ verlaufen annähernd parallel (Abbildung 3-31) mit einer Verschiebung auf der γ -Achse, die der Differenz der Tensidmenge entspricht, die für das Solubilisieren der höheren Wasser- und Ethanol-Anteilen notwendig ist. Das System zeigt unabhängig vom

α -Wert eine exzellente Aufweitung des Einphasengebiets, die bis in den negativen Temperaturbereich reicht und eine ausgeprägte Steilheit der Phasengrenzen. Die Ethanolmenge reicht für die Destabilisierung der hochgeordneten lamellaren Phase aus.

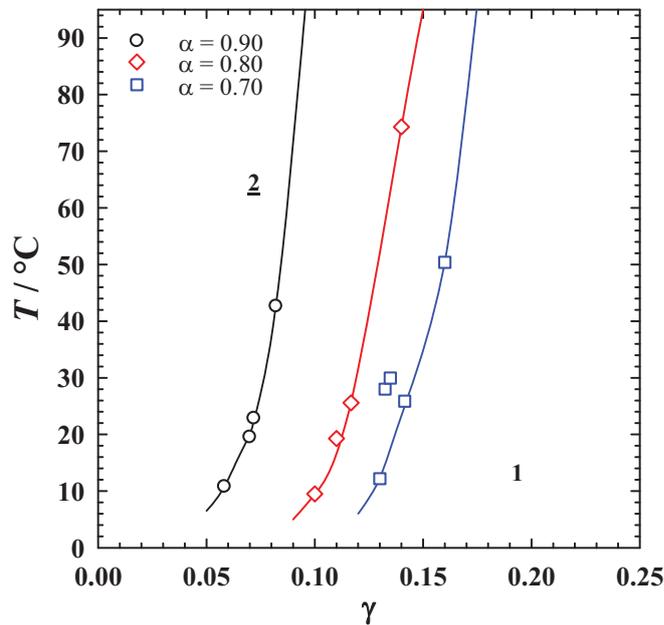


Abbildung 3-31: Phasendiagramm der Systeme: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/ TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.90$ (Kreise)/0.80(Rauten)/0.70(Quadrate) (α -Variation), $\psi = 0.36$; und $\delta = 0.67$.

3.6.1 Variation des Gegenions in der ionischen Tensidkomponente

Die Instabilität der Mikroemulsionen mit Ammoniumoleat in der ionischen Tensidkomponente bei langen Lagerzeiten und eine auffällige Farbänderung (gelblich → braun) der aus Diesel und Tensidmischung bestehenden mikroemulsionsbildenden Konzentrate ließen die Vermutung zu, dass eine langsam ablaufende chemische Reaktion in der Tensidmischung, zu einer Veränderung der molekularen Zusammensetzung des Tensids und, daraus folgend, zu einer Änderung des temperaturabhängigen Phasenverhaltens führt.

Auf Basis des Systems H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/ Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$ (Abbildung 3-19) wurde ein mikroemulsionsbildendes Konzentrat mit der in Tabelle 3-1 angegebenen Zusammensetzung formuliert. Am Beispiel dieses Konzentrats wurde mit Hilfe der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie der Ablauf der in der Tensidphase ablaufenden chemischen Reaktion untersucht.

Tabelle 3-1: Konzentrat I auf Basis des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - \text{Diesel (Aral)} - \text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{Lutensol}^\text{®} \text{ TO 5}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$

Reihenfolge	Substanz	Gew.% (im Konzentrat)	
1	Diesel (6.25%)	23.62	
2	Ölsäure	36.74	
3	NH ₃ (30%-ige wässr. Lösung)	NH ₃	1.22
		H ₂ O	2.88
		Σ	4.09
4	Lutensol TO 5	20.43	
5	Glycerin	15.12	
	Σ	100.00	

Abbildung 3-32 zeigt im Vergleich den zeitlichen Verlauf der Infrarotbanden im Konzentrat aus Ammonium- Oleat (60% neutr.) und Lutensol[®] TO 5 (links) und im oben beschriebenen Konzentrat I. Der Unterschied liegt in den Intensitäten der einzelnen Banden, der vermutlich durch die Anwesenheit des Diesels und Glycerins in der Lösung hervorgerufen wird.

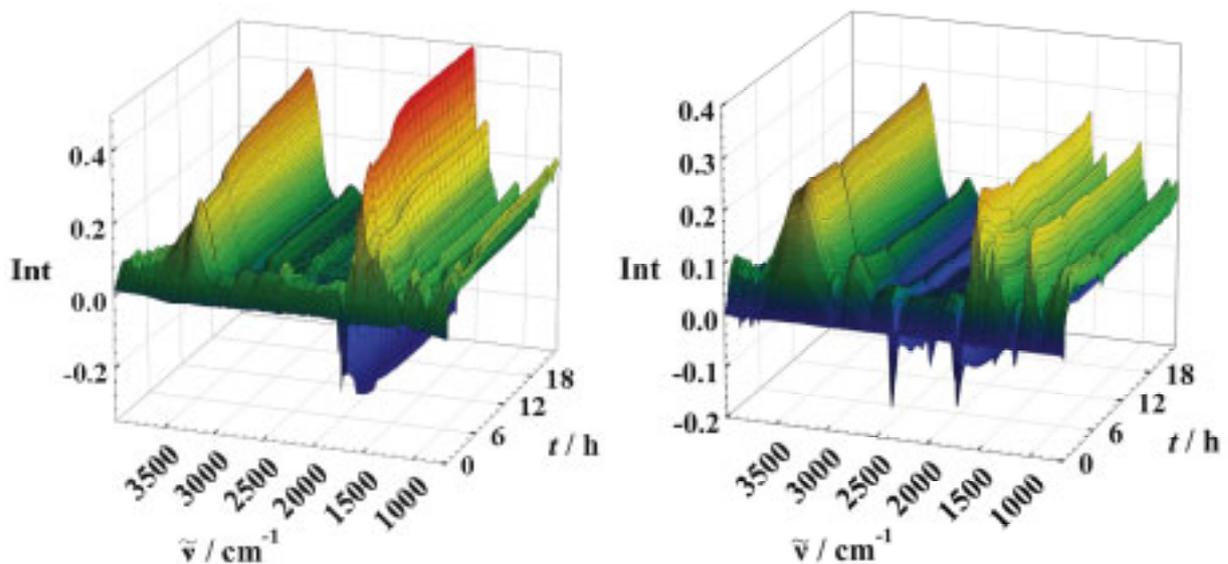


Abbildung 3-32: Links: Zeitliche Entwicklung der Infrarotbanden nach Ammoniakzugabe zum Ölsäure-Lutensol[®]TO5-Gemisch bei einem Neutralisationsgrad von 60 % und $\delta = 0.60$. Der deutliche Anstieg im Bereich von $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (O-H- und N-H-Schwingungen) ist weniger stark ausgeprägt als die Banden im Carbonylbereich. In diesem findet sich eine Zunahme einzelner Banden zwischen 1600 und 1350 cm^{-1} . Eine abnehmende Bande bei 1720 Wellenzahlen lässt sich der Ölsäure zuordnen. Nach einer Reaktionszeit von ca. 2.5 h ist eine Verschiebung des gesamten Spektrums zu kleineren Intensitäten zu verzeichnen, die sich nach ca. 7 h wieder verringert. Dies könnte auf einen Gerätefehler hindeuten und erschwert die Auswertung (Entnommen aus ¹²³). Rechts: Analoger Verlauf der Infrarotbanden im Konzentrat I. Die Unterschiede in der Intensität der einzelnen Banden sind auf das Vorhandensein der Lösungsmittel wie Diesel und des Glycerins zurückzuführen.

Die Zuordnung der einzelnen Banden ist in Abbildung 3-33 dargestellt.

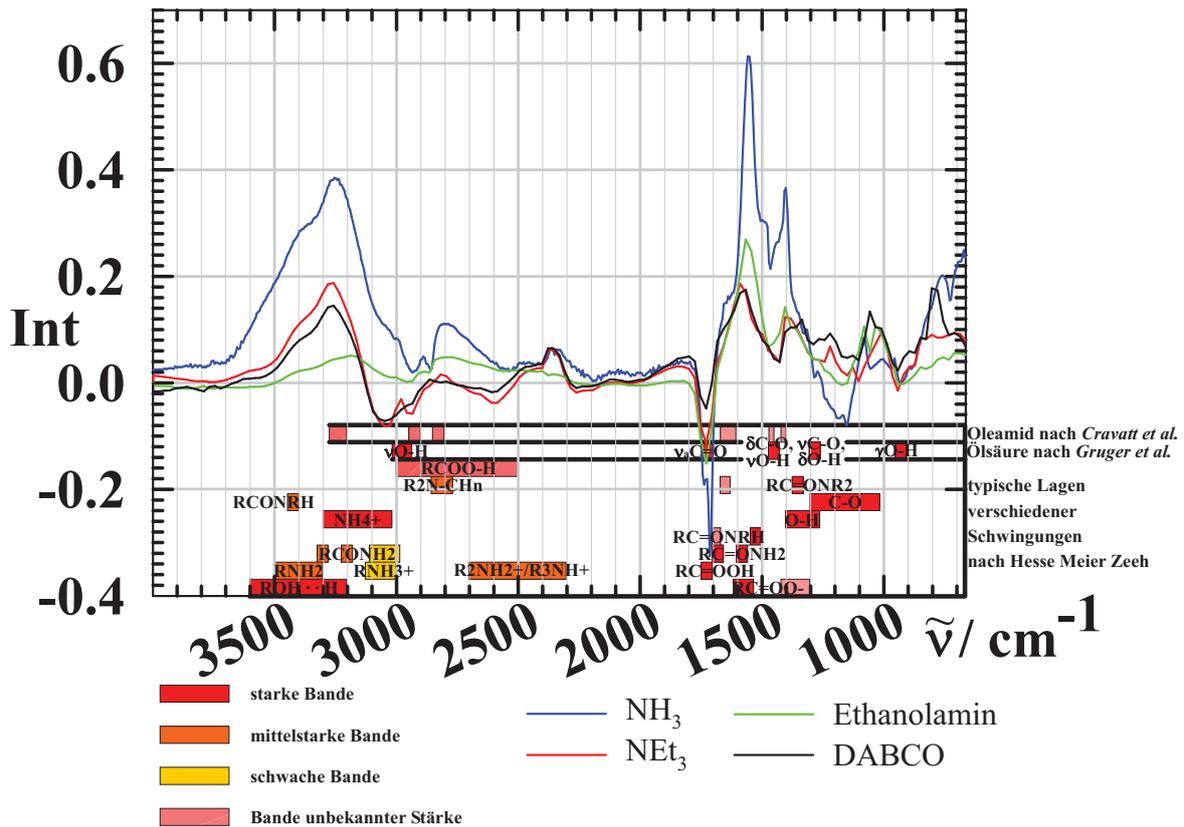


Abbildung 3-33: Vergleich der Reaktionsspektren verschiedener Basen nach 18 Stunden bei konstantem Neutralisationsgrad. Die zum Vergleich herangezogenen Lagen aus den oben genannten Veröffentlichungen sind in Form von Balken dargestellt (entnommen aus ¹²³).

Ausführliche Untersuchungen der oben beschriebenen Amid-Bildung in Abhängigkeit des Neutralisationsgrads und der eingesetzten Base (Ammoniak, Ethanolamin, Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan(DABCO)) wurden von Wulff¹²³ durchgeführt. Unter der Annahme, dass sich in einer Nebenreaktion Ölsäureamid aus Ölsäure und Ammoniak bildet, konnte qualitativ festgestellt werden, dass sich mit der Base Ammoniak sowohl Oleat, als auch Oleamid bildete. Mit Ethanolamin schien sich überwiegend das Amid zu bilden, während die Amidbildung bei den Basen Triethylamin und DABCO ausblieb. Für Ethanolamin wurde die langsamste Abbaugeschwindigkeit unter den untersuchten Basen beobachtet.

Der Einfluss der unterschiedlichen, für die Neutralisation der Ölsäure verwendeten, Basen auf das Phasenverhalten wurde am Beispiel des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel}$ (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/ \text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V}$ mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$ untersucht. Beim Übergang auf Ethanolamin und einer gleichzeitigen geringfügigen Verringerung des Neutralisationsgrades auf 62% wurde das System

123

Ibid.

H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – Ethanolamin Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/ TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$ (Abbildung 3-34) ineffizienter, der Verlauf der oberen Phasengrenze änderte sich aufgrund der bei tieferen Temperaturen im Einphasengebiet auftretenden lamellaren Phase. Mit Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 80% dehnten sich die Phasengrenzen der lamellaren Phase bis hin zu höheren Temperaturbereichen aus und überlagerten vollständig das Einphasengebiet.

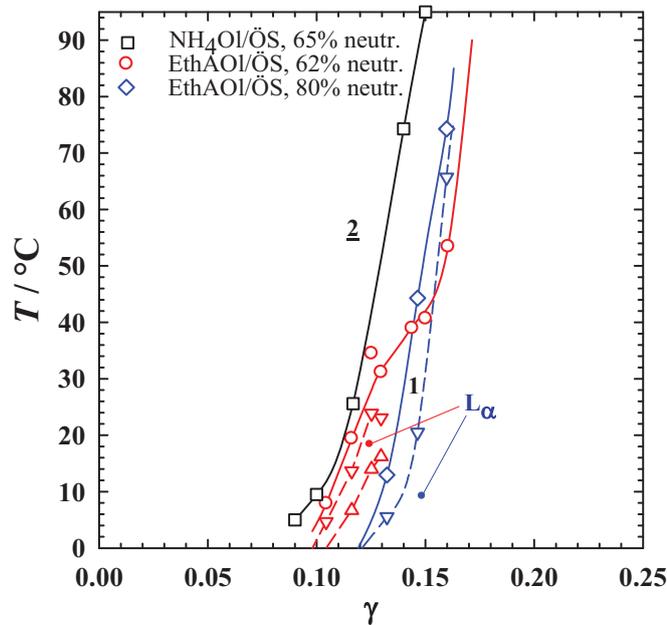


Abbildung 3-34: Phasendiagramme der Systeme H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄(65%neutr., Quadrate)/Ethanolamin(62%(Rauten)/80%(Kreise) neutr.) – Oleat/Ölsäure/TEGO[®] SMO V, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$.

Wird als Neutralisationsmittel für die Ölsäure 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan(DABCO) ausgewählt, so muss ein verminderter pK_b -Wert berücksichtigt werden. Der Neutralisationsgrad wurde auf 80% erhöht, da bei einem Neutralisationsgrad von 62% in Kombination mit TEGO[®] SMO V als nichtionischem Cotensid im Messbereich kein Einphasengebiet gefunden werden konnte. Dies kann mit der steigenden Hydrophobie des ionischen Tensids erklärt werden. Die Größe des Gegenions nimmt zu, die Ladungsverteilung wird diffuser und besitzt im Unterschied zum Ethanolamin aufgrund der symmetrischen bicyclischen Struktur nicht das permanente sondern nur das induzierte Dipolmoment. Mit DABCO Oleat nimmt die Effizienz des Systems im Vergleich zu Ammoniak und Ethanolamin weiterhin ab, die Ausdehnung der lamellaren Phase wird größer.

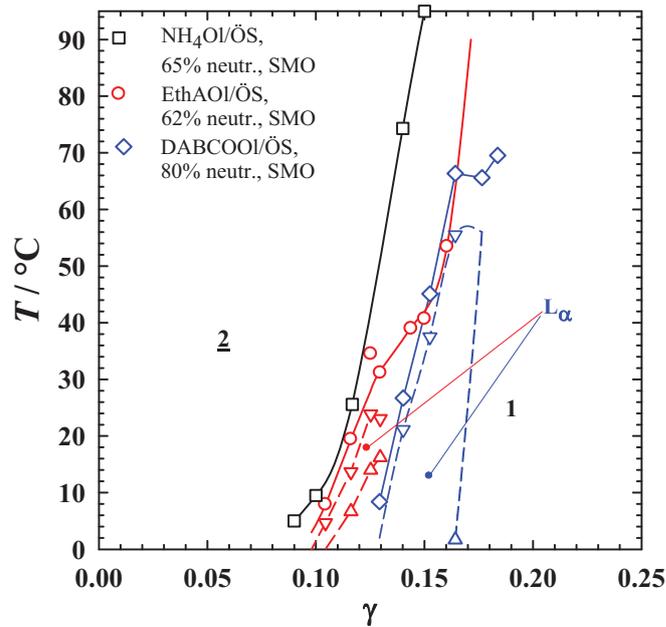


Abbildung 3-35: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{NH}_4(65\% \text{ neutr., Quadrate})/\text{Ethanolamin}(62\% \text{ neutr., Kreise})/\text{DABCO}(80\% \text{ neutr., Rauten}) - \text{Oleat}/\text{Ölsäure}/\text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$.

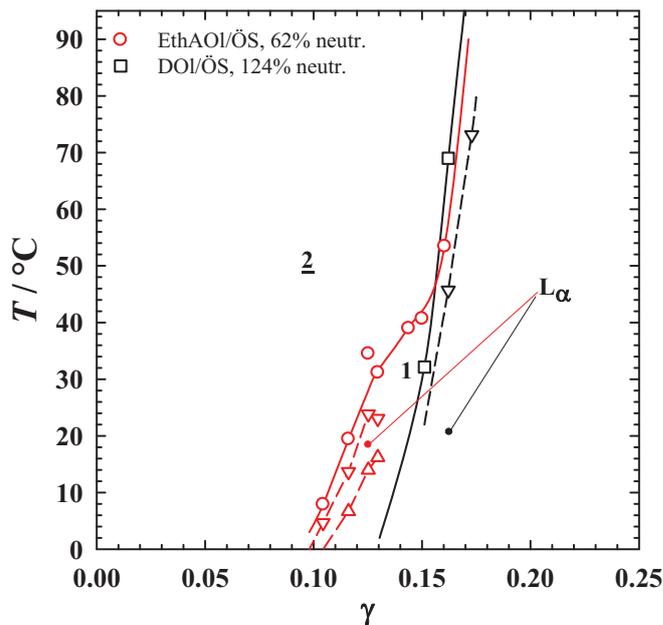


Abbildung 3-36: Phasendiagramme der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{Ethanolamin}(62\% \text{ neutr., Kreise})/\text{DABCO}(124\% \text{ neutr., Quadrate}) - \text{Oleat}/\text{Ölsäure}/\text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan(DABCO) enthält in seiner Molekülstruktur zwei Stickstoffatome mit freien Elektronenpaaren, die jeweils ein Wasserstoffatom aufnehmen und somit zwei Säuremoleküle neutralisieren können. In Abbildung 3-36 ist das Phasenverhalten des DABCO-Oleats (124% neutralisiert) im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{DABCO}(124\% \text{ neutr.}) - \text{Oleat}/\text{Ölsäure}/\text{TEGO}^{\text{®}} \text{SMO V}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$; $\delta = 0.67$ gezeigt. Im Vergleich zum identischen System mit teilneutralisiertem Ethanolamin Oleat (62% neutr.) bleibt das System mit DABCO auch mit höherem

Neutralisationsgrad ineffizienter, allerdings bewirkt eine erhöhte Tensidmenge die Ausdehnung der lamellaren Phase über den gesamten Messbereich.

Eine weitere Effizienzsteigerung im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{Ethanolamin}(62\%\text{neutr.})/\text{DABCO}(124\%\text{neutr.}) - \text{Oleat}/\text{Ölsäure}/\text{TEGO}^{\text{®}} \text{ SMO V}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$ kann durch die Änderung des nichtionischen Cotensides erreicht werden. In Abbildung 3-37 ist das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{DABCO}(62/124\%\text{neutr.}) - \text{Oleat}/\text{Ölsäure}/\text{Walloxen OA 20}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$ gezeigt. Beim Einsatz des effizienteren und hydrophileren zweifach ethoxylierten Ölsäureamins Walloxen OA 20 an Stelle des Zuckertensids $\text{TEGO}^{\text{®}} \text{ SMO V}$ steigt die Effizienz des Systems mit dem Neutralisationsgrad von 124% (Überschuss der Aminbase DABCO) und dem Neutralisationsgrad von 62% (Überschuss der Ölsäure) um $\Delta\gamma = 0.06$ bzw. $\Delta\gamma = 0.04$. Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{DABCO}/\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(124\%\text{neutr.})/\text{Walloxen OA 20}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$ ist der untere Temperaturbereich bis $T = 40^\circ\text{C}$ überlagert durch die flüssigkristalline lamellare Phase. Beide Systeme zeigen ab einem Wert von $\gamma = 0.12/0.13$ ein temperaturinvariantes Phasenverhalten.

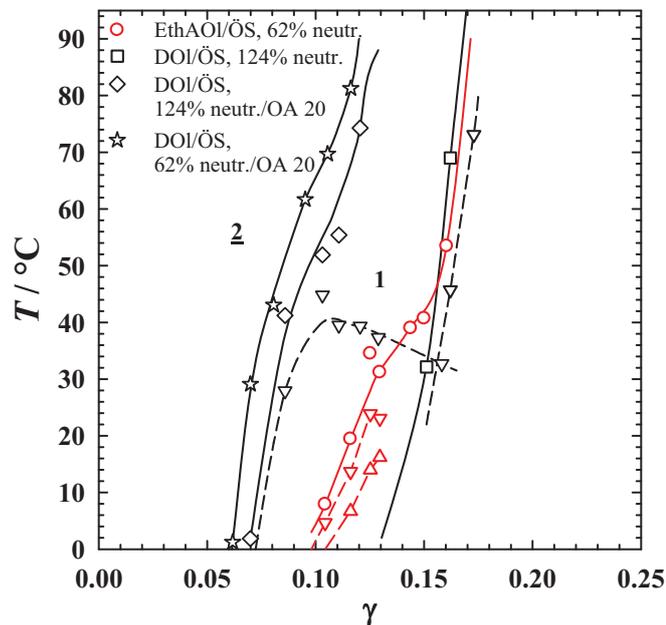


Abbildung 3-37: Phasendiagramme der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{Ethanolamin}(62\%\text{neutr.})/\text{DABCO}(62/124\%\text{neutr.}) - \text{Oleat}/\text{Ölsäure}/\text{TEGO}^{\text{®}} \text{ SMO V}/\text{Walloxen OA 20}$, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$.

3.6.2 Variation des Kraftstoffs

Ausgehend von den im letzten Kapitel beschriebenen Ergebnissen wurde für die Formulierung von effizienten temperaturinvarianten Kraftstoffmikroemulsionen für die

Neutralisation der Ölsäure in der ionischen Tensidkomponente Ethanolamin als leicht verfügbare kostengünstige Base, die zudem die langsamste Reaktionsgeschwindigkeit zum Ölsäureamid zeigte, ausgewählt. Ausgehend von dem System H₂O/Ethanol – Diesel(Aral) – Ethanolamin Oleat/Ölsäure(62%neutr.)/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$ wurden gleichzeitig mehrere Parameter, deren Einfluss auf das Phasenverhalten bereits untersucht und bekannt war, verändert, mit dem Ziel die Effizienz des Systems zu steigern und somit eine temperaturinvariante Mikroemulsion bei möglichst kleinen Tensidmassenbrüchen zu erreichen. Die Ethanolmenge wurde von $\psi = 0.36$ auf $\psi = 0.20$ reduziert, der Neutralisationsgrad wurde von 62% auf 55% verringert. Die Reduzierung des Ethanolgehalts sollte die Lage des Einphasenbereichs zu höheren Temperaturwerten verschieben und die Verringerung des Neutralisationsgrades der Ausbildung der lamellaren Phase bei kleineren Alkoholkonzentrationen im System entgegenwirken.

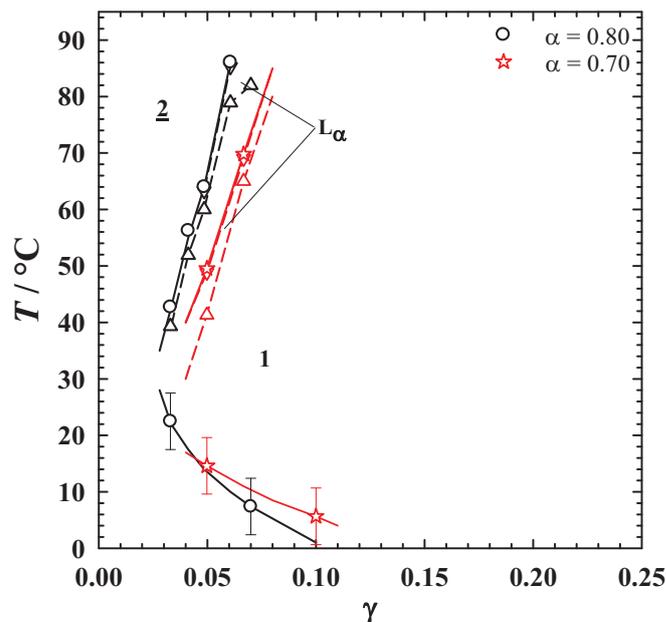


Abbildung 3-38: Phasendiagramm des Systems H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – Ethanolamin(55%neutr.) – Oleat/Ölsäure/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.80$ (Kreise)/ 0.70 (Sterne), $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.67$.

Das Phasenverhalten des resultierenden Systems H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – Ethanolamin(55%neutr.) – Oleat/Ölsäure/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.80/0.70$, $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.67$ ist in Abbildung 3-38 gezeigt. Es ist gelungen ein effizientes ethanolhaltiges System höherer Langzeitstabilität zu entwickeln. Bei $\gamma = 0.11$ und $\alpha = 0.80/0.70$ wurden diese Mikroemulsionen mit entsprechendem Wassergehalt von 13 und 20 Gew.% angesetzt und bei der FH Dresden getestet.

Die Übertragung der Ergebnisse mit geringen Variationen der Parameter wie Ethanolgehalt in der wässrigen Phase ψ und Neutralisationsgrad auf Systeme mit biogenen Kraftstoffen: Biodiesel (Rapssäuremethylester) und dem biogenen Kraftstoff der zweiten Generation BTL (biogas to liquid, am Beispiel von BioPar) verlief erfolgreich. Abbildung 3-39 (links) zeigt das für die motorische Verbrennung einsatzbereite System mit Rapssäuremethylester H₂O/Ethanol – Biodiesel (Aral) – Ethanolamin-Oleat/Ölsäure(50%neutr.)/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.30$. In Abbildung 3-39 (rechts) ist das System mit BTL-Kraftstoff H₂O/Ethanol – BTL (BioPar) – Ethanolamin-Oleat/Ölsäure(50%neutr.)/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.67$ gezeigt. Der im Einphasengebiet auftretende geschlossene lamellare Bereich ist für die motorischen Experimente nicht störend, da die Mikroemulsion für den Einsatz in der motorischen Verbrennung bei höheren Tensidmassenbrüchen eingesetzt werden kann.

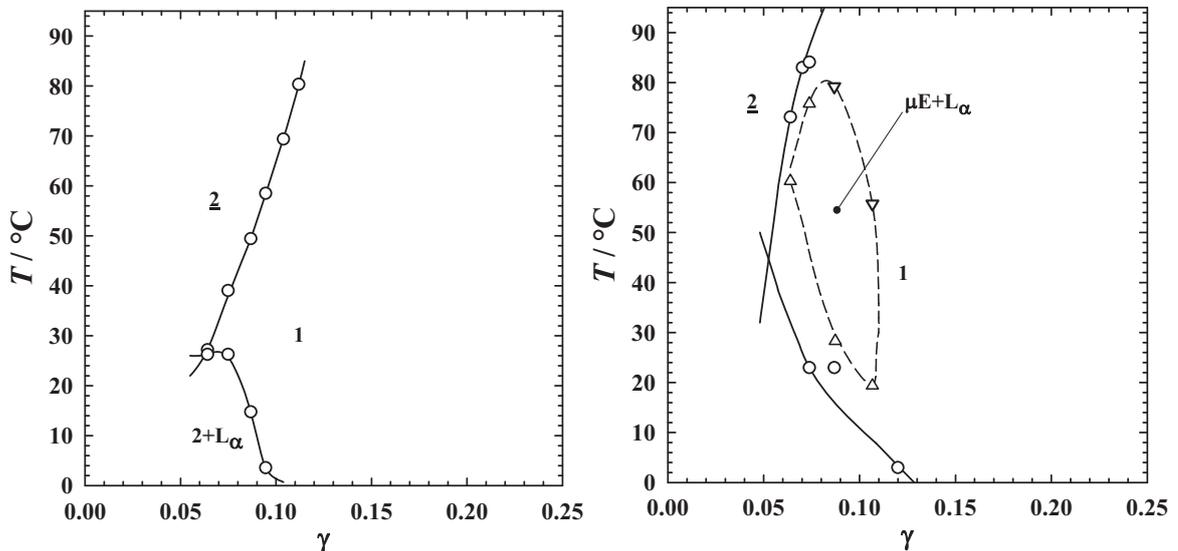


Abbildung 3-39: Phasendiagramme. Links: System H₂O/Ethanol – Biodiesel (Aral) – Ethanolamin(50%neutr.) – Oleat/Ölsäure/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.30$ und $\delta = 0.67$. Rechts: System H₂O/Ethanol – BTL(BioPar) – Ethanolamin-Oleat/Ölsäure(50%neutr.)/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.67$.

Als letztes wurde ein System mit hohen Wasseranteilen bei einem Öl zu Wasser plus Öl Massenverhältnis von 0.50 und Ölsäureamid als nichtionischem Cotensid formuliert. In Abbildung 3-40 ist der Verlauf der Phasengrenzen des Systems H₂O/NH₄NO₃/Ethanol – Diesel (Aral) – Ethanolamin-Oleat/Ölsäure(50%neutr.)/Wallamid OD/E mit $\alpha = 0.50$, $\varepsilon = 0.005$, $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.696$ abgebildet. Die wässrige Phase des Systems enthält das Salz Ammonium Nitrat, das als Cetanzahlverbesserer bei der motorischen Verbrennung wirken soll. Das in der Nähe der oberen Phasengrenze liegende zweiphasige Coexistenzgebiet der lamellaren und der Mikroemulsionsphase ist zu höheren γ -Werten

geschlossen, so dass ab einem Tensidgehalt von 15.5 Gew.% eine temperaturinvariante einphasige Mikroemulsion angesetzt werden kann. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass bei diesem Tensidgehalt eine Temperaturinvariante einphasige Mikroemulsion bei α -Werten von 0.95 bis 0.45 realisierbar ist.

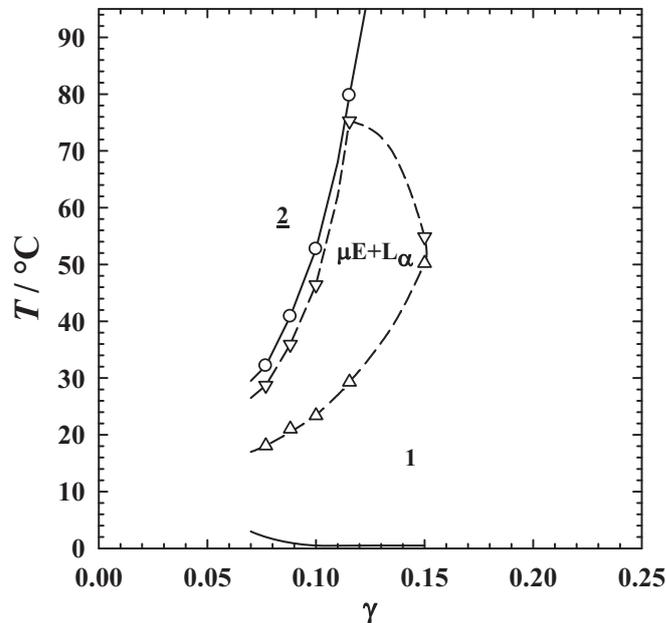


Abbildung 3-40: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{Ethanolamin Oleat}/\text{Ölsäure(50\%neutr.)}/\text{Wallamid OD/E}$ mit $\alpha = 0.50$, $\varepsilon = 0.005$, $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.696$.

3.7 Kinetik der Mikroemulsionsbildung

Die Auslegung der modernen Dieselmotoren ermöglicht eine sehr effiziente und partikelarme Kraftstoffverbrennung im niederen Lastbereich. Bei hohen Lasten erfolgt eine Zunahme des Partikelaustrages. Um eine effiziente und saubere Verbrennung des Dieselkraftstoffs in allen Lastbereichen zu gewährleisten kann dem Verbrennungsprozess betriebszustandsabhängig Wasser zugeführt werden. Aufgrund des schnellen Lastwechsels soll eine entsprechend kurze Reaktionszeit eines Mischsystems einkalkuliert werden. Die Auslegung der Mischeinheit in der Nähe der Einspritzdüse oder in der Düse wäre die sinnvollste Alternative. Entsprechend dieser Auslegung werden Diesel, Tensidmischung und Wasser auf einer kurzen Strecke zusammengeführt. Die Ausbildung der homogenen einphasigen Mikroemulsion mit dem durch Betriebspunkt vorgegebenen Wassergehalt soll innerhalb von einigen hundertstel einer Sekunde erfolgen, um eine angemessene Reaktionszeit des Mischsystems auf das Signal, das durch Gaspedal vorgegeben wird, realisieren zu können. Vor diesem Hintergrund wurden die ersten Untersuchungen der Homogenisierungskinetik auf Basis eines Modellsystems des Typs Wasser/Ethanol –

Diesel – Lutensol®TO5/Marlipal®1618/11 unter Variation des Ethanolgehalts mit der Stopped-Flow Methode untersucht^{124, 125}. Zur Messung der Relaxation wird die zeitliche Veränderung des Durchlichts detektiert. Das eingestrahlte Licht der Wellenlänge 350 nm bis 800 nm wird an den Nanometer-großen Strukturen einer Mikroemulsion nicht gestreut, aber durchaus an den Mikrometer-großen Emulsionströpfchen. Somit kann der Prozess der Ausbildung einer Mikroemulsion direkt beobachtet und die entsprechende Zeit über Differenz der Lichtstärke in der lichtdurchlässigen Referenzprobe und der Lichtstärke in der entstehenden Mikroemulsion ermittelt werden. Die erhaltenen Relaxationskurven konnten unter der Annahme einer Kinetik 1. Ordnung ausgewertet werden. Die Relaxationszeiten liegen im Bereich von einigen Sekunden und nehmen mit steigendem Ethanolgehalt in der wässrigen Komponente (ψ) von $\tau = 11.4 \pm 5.0$ sec ($\psi = 0$) über $\tau = 6.2 \pm 1.3$ sec ($\psi = 0.10$) bis auf $\tau = 5.6 \pm 1.3$ sec für die Mikroemulsion mit 20 Gew. % in der wässrigen Komponente ($\psi = 0.20$) ab. Die Homogenisierungskinetik des Basissystems ist stark verlangsamt, was die Messungen mit der Stopped-Flow Methode in der Zeit, die mit Sicherheit die Totzeit der Apparatur überschreitet, ermöglicht. Interessant sind die relativen Verhältnisse der Relaxationszeiten, die den Aufschluss über die Beschleunigung der Homogenisierungskinetik durch Zugabe des Ethanols geben. Schon mit 10 Gew.% Ethanol in wässriger Komponente erfolgt die Ausbildung einer einphasigen Mikroemulsion in der Hälfte der Zeit im Vergleich mit Messungen ohne Ethanol im Mikroemulsionssystem. Damit wurden visuellen Beobachtungen der schnellen Mikroemulsionsausbildung in ethanolhaltigen Systemen bestätigt.

Ausgehend von dem System H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/ TEGO® SMO V mit $\alpha = 0.70$ (Quadrate), $\psi = 0.36$; und $\delta = 0.67$ (Abbildung 3-31), wurde die tensidische Komponente dem Dieselkraftstoff beigemischt und mit der wässrigen Komponente, bestehend aus Wasser und Ethanol, titriert. Der resultierende Schnitt durch das pseudoternäre Phasenprisma wird in der folgenden Abbildung dargestellt.

¹²⁴ Datta, 2007.

¹²⁵ Datta, Bemert, Sottmann and Strey, 2008.

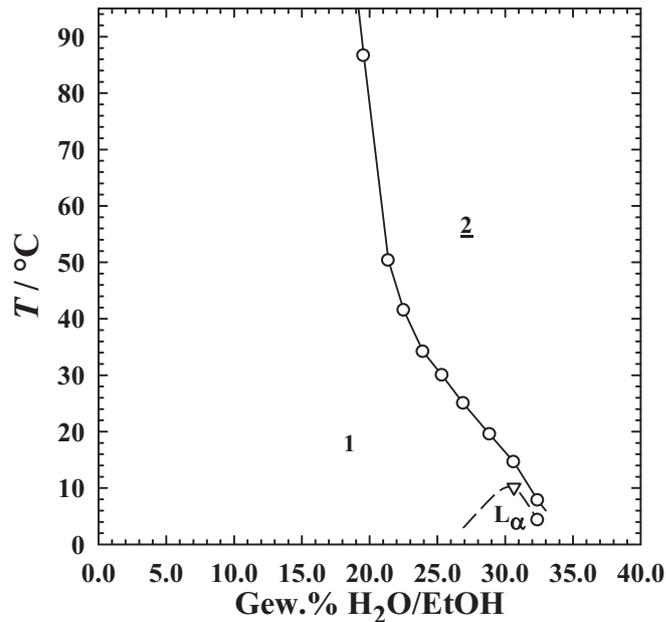


Abbildung 3-41: Titration des Diesel-Tensid Gemisches mit Wasser-Ethanol Komponente im System H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/ TEGO[®] SMO V, $\delta = 0.67$ mit Startwerten der Diesel-Tensid Komponente $\alpha = 0.9884$ und $\gamma = 0.1790$ und der Wasser-Ethanol Komponente $\psi = 0.36$.

Bei Raumtemperatur von ca. 20°C können dem Diesel-Tensid Gemisch über 25 Gew.% Wasser-Ethanol Mischung unter Ausbildung einer einphasigen Mikroemulsion zugegeben werden. Dieses System wurde an einer Modelleinspritzapparatur bei der FH Trier von *Dipl. Ing. Antonia Düpre*¹²⁶ untersucht. Ölige und wässrige Komponenten wurden mit Farbstoffen Sudan Blau und Methylorange gefärbt, um einen besseren Kontrast zu erzielen und die Ausbildung der Mikroemulsion besser verfolgen zu können. Die Mischstrecke wurde aus Acrylglas gebaut, und die Homogenisierungsgeschwindigkeit aus der Weglänge errechnet, die zur Ausbildung einer vollkommen durchsichtigen Mischung notwendig war.

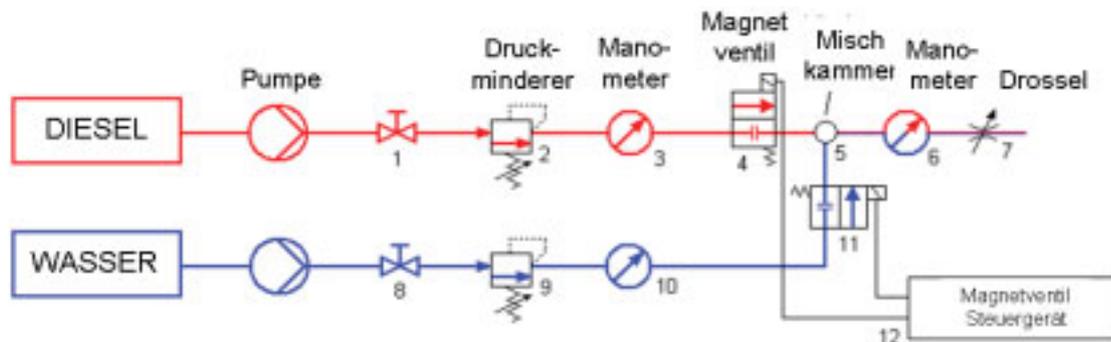


Abbildung 3-42: Schematischer Prüfsandaufbau¹²⁶.

Die Abbildung 3-42 zeigt den schematischen Aufbau der Prüfstandsapparatur. Der Dieselmotorkraftstoff wird aus einem Tank mittels einer Kraftstoffpumpe in die Leitung

¹²⁶

Düpre, 2007.

gefördert. Die Wasserversorgung geschieht direkt über den Anschluss des Labors. Somit steht ein Leitungsdruck von ungefähr 4 bar zur Verfügung. Der Wasserdruck wird, wie auch beim Diesel, über ein Druckminderventil (9) eingestellt, dessen Druck am in Reihe geschalteten Manometer (10) abgelesen werden kann. Die Einspritzung der wässrigen Komponente kann sowohl kontinuierlich als auch gepulst erfolgen. Das Modelleinspritzsystem ist computergesteuert, weitere Details sind in der Diplomarbeit von Düpre¹²⁶ dargestellt.

In der Abbildung 3-43 ist ein Beispiel des durchgeführten Versuches gezeigt. Die Kamera-Aufnahme zeigt die Ausbildung einer Mikroemulsion bei gepulster Wasserzugabe (Taktung 2 Volt) bei den Einspritzdrücken von 2 bar für Diesel(blau) und Wasser/Ethanol(gelb) Komponenten. Die Mischzeit wurde in diesem Fall zu 0.05 Sekunden bestimmt.

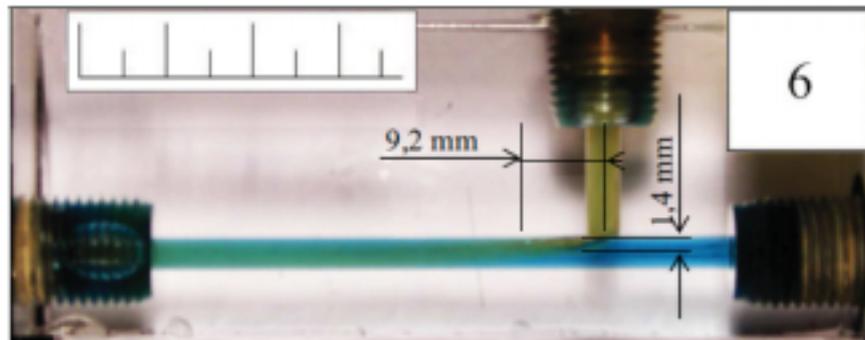


Abbildung 3-43: Aufbau der Modelleinspritzstrecke mit Skalierung, Nummer des Versuches und ermittelten Strecken zur Berechnung der Mischzeit.

Die in der Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die gewünschte Mikroemulsion bedarfsgerecht innerhalb von 1 bis 2 Sekunden, was in etwa 4 bis 5 Einspritzzyklen entspricht, im Brennraum vorliegen kann, und der optimale Anordnung von Wasser- und Dieselkanälen bei einem 90° Winkel (gezeigt in der Abbildung 3-43) liegt.

Bei der entsprechenden Optimierung der Wasser-Diesel Mikroemulsion kann die Mikroemulsionsbildungskinetik durch die Auswahl an geeigneten Substanzen noch weiter beschleunigt werden. Die Alkohole zeigen einen eindeutig beschleunigenden Effekt. Der mögliche Grund liegt in der Destabilisierung der tensidischen Grenzfläche. Die Ausbildung einer diffusen Grenzfläche erfolgt vermutlich schneller, als die einer hochgeordneten wie z.B.: lamellaren Phase.

¹²⁶

Ibid.

4 Strukturuntersuchungen

Die Aufklärung der Struktur der neuformulierten Mikroemulsionen des Typs Wasser/gefrierpunktniedrigende Komponente – Kraftstoff – Ammoniak/Aminbase/Ölsäure/nichtionisches Cotensid erfolgte mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS), transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) und Leitfähigkeitsmessungen. Die Lage der Messpunkte im Phasendiagramm ($T(\gamma)$ -Schnitt) wurde bei einem minimalen Tensidmassenbruch γ gewählt, bei dem das System die maximale Aufweitung des Einphasengebiets von 0 bis 100°C erreicht. Bei diesem Tensidmassenbruch würden die Mikroemulsionsproben die Voraussetzungen für den Einsatz als Kraftstoff erfüllen. Daher besteht das Interesse die Beschaffenheit und Größe der Struktur der endgültigen Formulierungen zu untersuchen um Rückschlüsse über den Ablauf des Verbrennungsprozesses ziehen zu können. Des Weiteren wurden SANS-Messungen bei diesem konstanten Tensidmassenbruch und variierender Temperatur durchgeführt um die Änderung der Struktur mit steigender Temperatur festzustellen. Die Proben für SANS-Messungen wurden in einem bulk-Kontrast durchgeführt. Dafür wurde die dispergierte (wässrige) Komponente mit deuterierten Substanzen (unter Einhaltung der gleichen Volumenverhältnisse wie in den Proben mit nichtdeuterierten Substanzen) angesetzt um einen möglichst großen Kontrast zwischen den Domänen und somit möglichst große Streuintensität zu erreichen.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt, die Details zu einzelnen Ergebnissen und Auswertungsmethoden befinden sich im Anhang.

4.1 System H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/Lutensol[®] TO 5

Die Strukturuntersuchungen des Systems H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$ und

$\gamma = 0.11$ mit Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) wurden in 10°C Schritten durchgeführt. Auf den Ersatz des Glycerins durch volldeuteriertes Glycerin wurde aus Kostengründen verzichtet. Da der Massenanteil des Glycerins in der wässrigen Komponente relativ gering ist wurde eine hohe Kontrastdifferenz durch schweres Wasser erreicht. In Abbildung 4-1 sind die Phasengrenzen des Systems mit H_2O und die Lage der Phasengrenzen mit dem entsprechend gleichen Volumen an D_2O gezeigt. Die Abweichungen der Temperaturwerte der Phasenübergänge mit schwerem Wasser sind an dieser Stelle auf die Ungenauigkeit beim Ansetzen der Proben mit konzentrierter Ammoniak-Lösung zurückzuführen. Die Lage der Messpunkte der SANS-Messungen ist entsprechend mit X markiert.

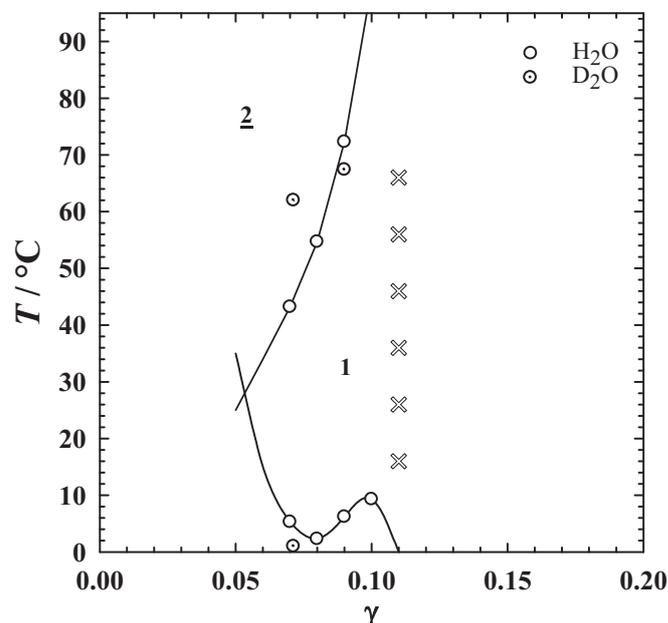


Abbildung 4-1: Phasendiagramm des Systems H_2O (Kreise)/ D_2O ($V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$, punktierte Kreise)/Glycerin – Diesel (Aral) – NH_4Oleat /Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$ (Kreise) mit X ist die Lage der SANS-Messungen eingezeichnet ($\gamma = 0.11$).

Betrachtet man die Streukurve, die bei einer Temperatur von 26°C (\approx Phaseninversionstemperatur) aufgenommen worden ist, so zeigt der q -abhängige Intensitätsverlauf einen für die Mikroemulsionen typischen relativ gut ausgeprägten Peak bei kleineren q -Werten (Abbildung 4-2). Beim Versuch die Kurve mit der Anpassung nach Teubner-Strey¹²⁷ auszuwerten (Abbildung 4-2, links) wurde eine Abweichung im Bereich des q^{-4} -Abfalls festgestellt. Die Anpassung (vgl. Unterkapitel 8.2.2) unter der Annahme der Sphärizität der vorliegenden polydispersen Mikroemulsionsstrukturen mit einer diffusen Grenzschicht und Berücksichtigung der diffusen gaussverteilten Tensidschicht in der

127

Teubner and Strey, 1987.

Grenzfläche zwischen Wasser- und Öldomänen¹²⁸ beschreibt den Verlauf der Messpunkte im Bereich des q^{-4} -Abfalls recht gut. Die relativ niedrige berechnete Standardabweichung des Radius des wässrigen Inneren des Mikroemulsionströpfchens, dessen Verhältnis zum Radius am Polydispersitätsindex¹²⁹ $p = \sigma / R_0 = 0.27$ abgelesen werden kann, ermöglicht eine genaue Beschreibung der Abweichung im Bereich des q^{-4} -Abfalls. Die erste Annahme, die die beiden angewendeten Auswertungsmethoden liefern, ist das Vorliegen in sich geschlossener möglicherweise sphärischer Strukturen.

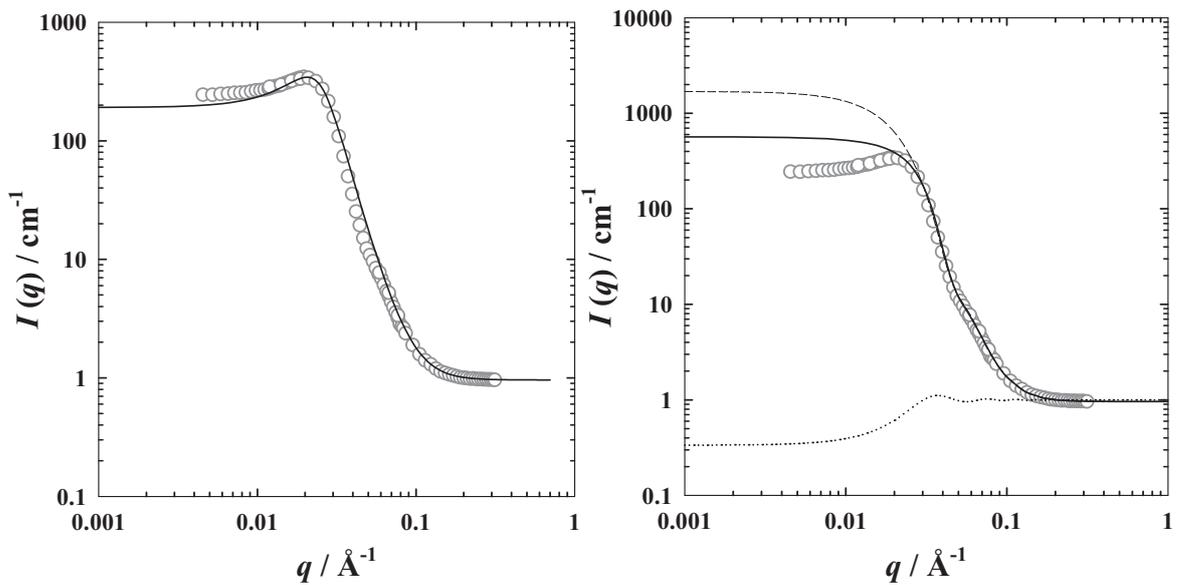


Abbildung 4-2: Exemplarische Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System D_2O /Glycerin – Diesel (Aral) – NH_4 Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H_2O , hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.65$ und $\gamma = 0.11$, Probenpreparationstemperatur $T = 26^\circ C$. Links: Auswertung nach *Teubner-Strey*¹²⁷ (durchgezogene Linie). Rechts: Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden gaussverteilten Tensidschicht, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierter Linie), Summierende (durchgezogene Linie).

Um diese Annahme zu bestätigen wurde die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion in Abhängigkeit der Temperatur überprüft. Die Werte lagen in der Größenordnung 10^{-8} S/cm bei Temperaturen von 20 bis $80^\circ C$, es wurden keine Perkolationserscheinungen¹³⁰ beobachtet. Dies bestätigte die Annahme geschlossener wässriger Mikroemulsionsstrukturen in einer nichtleitenden öligen Komponente. Im nächsten Schritt wurde eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM)

¹³⁰ Kim and Huang, 1986.

¹²⁸ Foster, Sottmann, Schweins and Strey, 2008.

¹²⁹ Gradzielski, Langevin, Magid and Strey, 1995.

mit der Bedampfungsmethode^{131, 132} (der Abdruck der Probe wurde durch Bedampfung mit Tantal-Wolfram Legierung erstellt und anschließend mikroskopiert) bei einer Probenpräparationstemperatur von 25°C gemacht. Abbildung 4-3 zeigt geschlossene tröpfchenförmige, teilweise aggregierte Strukturen mit einer hohen Anzahldichte in der vorliegenden Mikroemulsion, an den hellen Spuren kann man die Bedampfungsrichtung erkennen.

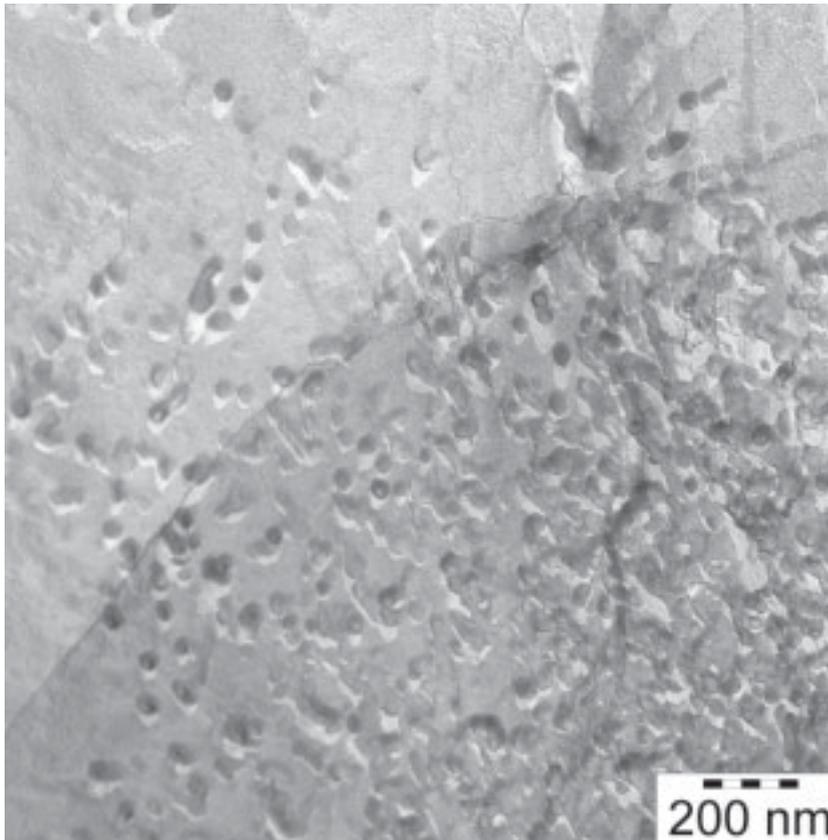


Abbildung 4-3: Freeze Fracture Transmissionselektronenmikroskopische (FFTEM) Aufnahme der Probe des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - \text{Diesel (Aral)} - \text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{Lutensol}^\circ\text{ TO 5}$ mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$ und $\gamma = 0.11$, Probenpräparationstemperatur $T = 25^\circ\text{C}$ (Aufgenommen von Dr. L.Belkoura).

Die weiteren Streukurven wurden mit dem Modell für diffuse sphärische Teilchen mit dem Gausschen Profil der umgebenden Tensidschicht ausgewertet (Abbildung 4-4). Die wichtigsten für diese Arbeit relevanten Parameter, die diese Auswertungsmethode liefert, sind Radius der dispergierten Phase R_0 mit der Standardabweichung σ . Interessant ist auch die Änderung des Radius in Abhängigkeit des Temperaturverlaufes. Bei nichtionischen Mikroemulsionen verkleinert sich der Radius mit steigender Temperatur aufgrund der Änderung der Krümmung des amphiphilen Tensidfilms. Bei den Temperaturwerten, die in

¹³¹ Belkoura, Stubenrauch and Strey, 2004.

etwa der Phaseninversionstemperatur entsprechen, ist die Krümmung des amphiphilen Films nahe 0 und es resultieren die größtmöglichen Strukturen. Mit steigender Temperatur wird die Krümmung des Tensidfilms negativ und die Strukturgröße wird kleiner.

Der Radius eines Mikroemulsionströpfchens kann für Mikroemulsionen mit kleinen Wasseranteilen aus den Volumenbrüchen der wässrigen (dispergierten) Komponente ϕ_{disp} , des in der Grenzschicht liegenden Tensides $\phi_{\text{c,i}}$, dem Polidispersitätsindex p , und dem Verhältnis des Volumens eines Tensidmoleküls v_s zu der in dem amphiphilen Film beanspruchten Fläche der Tensidkopfgruppe a_s (v_s/a_s) abgeschätzt werden. Die Größe v_s/a_s wurde aus den Daten für reine Alkylpolyglykolether¹³³⁻¹³⁵ extrapoliert. Zum Beispiel resultiert für ein Tensid mit der Kettenlänge des hydrophoben Molekülteils von 8 Kohlenstoffatomen $v_s/a_s = 10 \text{ \AA}$, mit 10 C-Atomen – $v_s/a_s = 11 \text{ \AA}$ und mit 12 C-Atomen – $v_s/a_s = 12 \text{ \AA}$. Eine Extrapolation auf eine Kettenlänge aus 18 C-Atomen (alle in dieser Arbeit verwendeten Derivate der Ölsäure) ergibt einen Wert für $v_s/a_s = 15 \text{ \AA}$ ^{61, 136, 137} (weitere Erklärung in Unterkapitel 8.2.2). Die folgende Gleichung beschreibt die Abschätzung der Radien aus den oben beschriebenen Parametern:

$$R_{\text{calc.}} = 3 \cdot \frac{v_s}{a_s} \cdot \frac{\phi_{\text{disp}} + 0.5 \cdot \phi_{\text{c,i}}}{\phi_{\text{c,i}}} \cdot \frac{1 + p^2}{1 + 3 \cdot p^2} \quad (4.1)$$

In Abbildung 4-4 sind die gemessenen Streukurven des Systems D₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H₂O, hier ist $V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$), $\delta = 0.65$ und $\gamma = 0.11$ und die Kurven der Anpassungsfunktion (mit den Beiträgen des Form- und Strukturfaktors) zusammengefasst. Zur Übersichtlichkeit wurden die Kurven durch Multiplikation mit einem angegebenen Faktor bezüglich der Intensitätsskala verschoben.

Der temperaturabhängige, aus den SANS-Messungen ermittelte, Verlauf der Radien der im Diesel dispergierten Wasser/Glycerin Komponente und die nach Gleichung 4.1 abgeschätzten Radien sind in der Abbildung 4-5 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Tröpfchen werden entgegen dem für nichtionische Mikroemulsionen geltenden Trend mit steigender Temperatur größer. Der Fehler des mit SANS-Messungen

¹³² Burauer, Belkoura, Stubenrauch and Strey, 2003.

¹³³ Sottmann, 1997.

¹³⁴ Sottmann and Strey, 2005.

¹³⁵ Sottmann, Strey and Chen, 1997.

⁶¹ Kahlweit, Strey and Busse, 1990.

¹³⁶ Gradzielski, Langevin and Farago, 1996.

¹³⁷ Kahlweit, Strey and Busse, 1993.

ermittelten Radius ist durch die Standardabweichung gegeben. Innerhalb des Fehlers kann es nicht ausgeschlossen werden, dass die Radien sich mit der Temperatur nicht ändern.

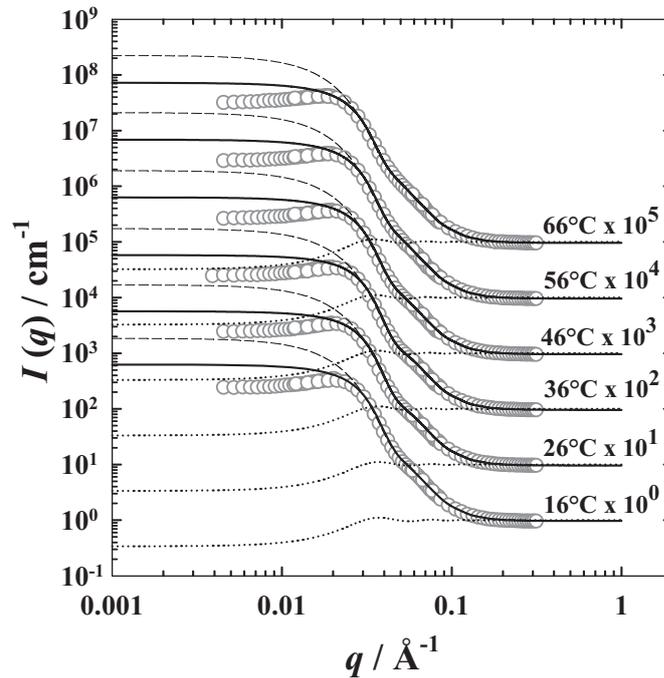


Abbildung 4-4: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System D_2O /Glycerin – Diesel (Aral) – NH_4Oleat /Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H_2O , hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.65$ und $\gamma = 0.11$, Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht mit Gausschem Profil, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierete Linie), Summierende (durchgezogene Linie).

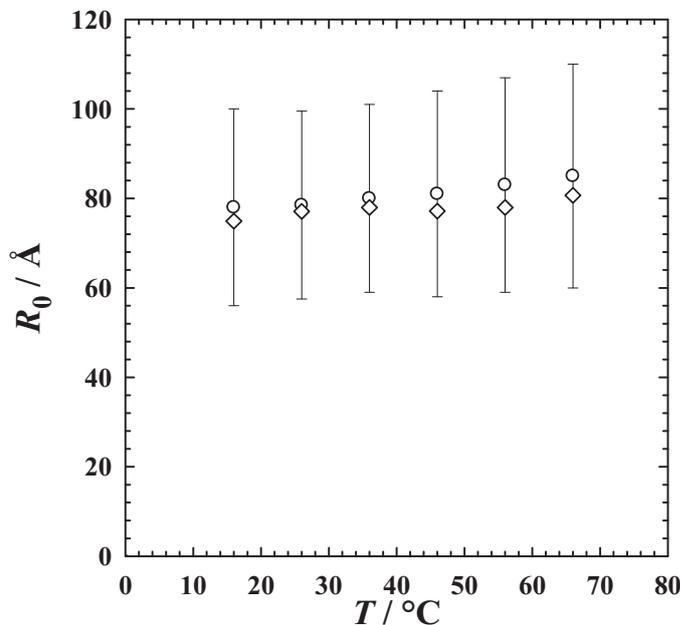


Abbildung 4-5: Aus den SANS-Experimenten mit dem System D_2O /Glycerin – Diesel (Aral) – NH_4Oleat /Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H_2O , hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.65$ und $\gamma = 0.11$, Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve ermittelte Radien der dispergierten wässrigen Phase (Kreise) mit der Standardabweichung (Fehlerbalken) und die abgeschätzten Radien (Rauten).

Andererseits muss die Vergrößerung des Volumens mit steigender Temperatur berücksichtigt werden. Die relative Vergrößerung des Volumens des Wassers bei Erhöhung der Temperatur von 26 auf 65°C beträgt 1.7% (abgeschätzt aus der Änderung der Dichte $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(26^\circ\text{C}) = 996.78\text{g/cm}^3$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(65^\circ\text{C}) = 980.55\text{g/cm}^3$). Die relative Änderung der ermittelten Radien beträgt 8.3% ($R_0(26^\circ\text{C}) = 78.5 \text{ \AA}$, $R_0(66^\circ\text{C}) = 85.0 \text{ \AA}$). Mit Erhöhung der Temperatur muss nicht nur der Einfluss der Volumenänderung, sondern auch zum Beispiel die steigende monomere Löslichkeit des Tensides in der wässrigen Komponente berücksichtigt werden. Daher ist die Vergrößerung des Radius nicht unrealistisch. Die abgeschätzten Radien zeigen ebenfalls einen leicht ansteigenden Trend mit Erhöhung der Temperatur. Die Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen nahe der aus den SANS-Messungen ermittelten Größe.

4.2 System H₂O/Ethanol – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/TEGO[®] SMO V

Das System H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$ enthält einen hohen Ethanolanteil in der wässrigen Komponente. Ethanol wirkt teilweise als ein schwaches nichtionisches Cotensid, das sich in der amphiphilen Grenzschicht anlagert und diese destabilisiert. Als Resultat steigt die für die vollständige Solubilisierung der wässrigen und öligen Komponenten benötigte Tensidmenge, das System wird ineffizienter. Bei hohen Tensidmengen werden kleinere Strukturgrößen in der Mikroemulsion erwartet.

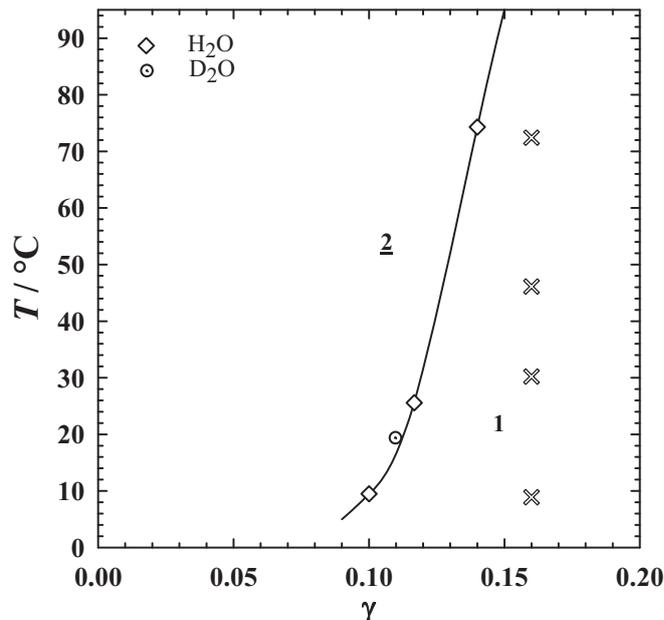


Abbildung 4-6: Phasendiagramm des Systems H_2O (Kreise)/ D_2O ($V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$, punktierte Kreise)/Ethanol-d6 – Diesel (Aral) – NH_4Oleat /Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$ (Rauten) mit X ist die Lage der SANS-Messungen eingezeichnet ($\gamma = 0.16$).

Als nichtionisches Cotensid wurde Sorbitan Monooleat (TEGO[®] SMO V) eingesetzt, ein effizientes hydrophobes Zuckertensid, das den Effizienzverlust durch das zugegebene Ethanol teilweise ausgleicht. Die Neutronenstreuungsmessungen wurden bei einem Tensidgehalt von 16 Gew.% temperaturabhängig durchgeführt. Die Lage der Messpunkte ist im Phasendiagramm in Abbildung 4-6 gezeigt.

Der Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektors q ist in Abbildung 4-7 bei steigenden Temperaturen eingezeichnet. Während bei $T = 9^\circ\text{C}$ die Streuintensität ein ausgeprägtes Maximum aufweist und die Anpassung mit der Teubner-Strey Formel sowohl den Peak, als auch den q^{-4} -Abfall und den Auslauf der Kurve bei großen q -Werten ohne Abweichungen beschreibt, versagt die Anpassung bei Streukurven, die bei höheren Temperaturen aufgenommen worden sind. Das ist auch aus dem, die Strukturierung der Mikroemulsion beschreibenden Amphiphilicityfaktor f_a , ersichtlich. Bei $T = 9^\circ\text{C}$ beträgt sein Wert -0.58, bei $T = 72^\circ\text{C}$ strebt der Wert gegen 0 und beträgt nur noch -0.08. Die Lifshitz Line, die mit dem Verschwinden des Strukturpeaks übereinstimmt, ist in diesem Fall bereits überschritten, wie man aus dem Verlauf der Streukurve erkennen kann. Mit steigender Temperatur wird die Ausprägung des Peaks schwächer, bis zum vollständigen Verschwinden des Peaks in Richtung kleiner werdender Werte des Streuvektors ($q \rightarrow 0$). Die Streukurven bei hohen Temperaturen lassen sich dagegen sehr gut mit der Anpassung für sphärische Teilchen beschreiben.

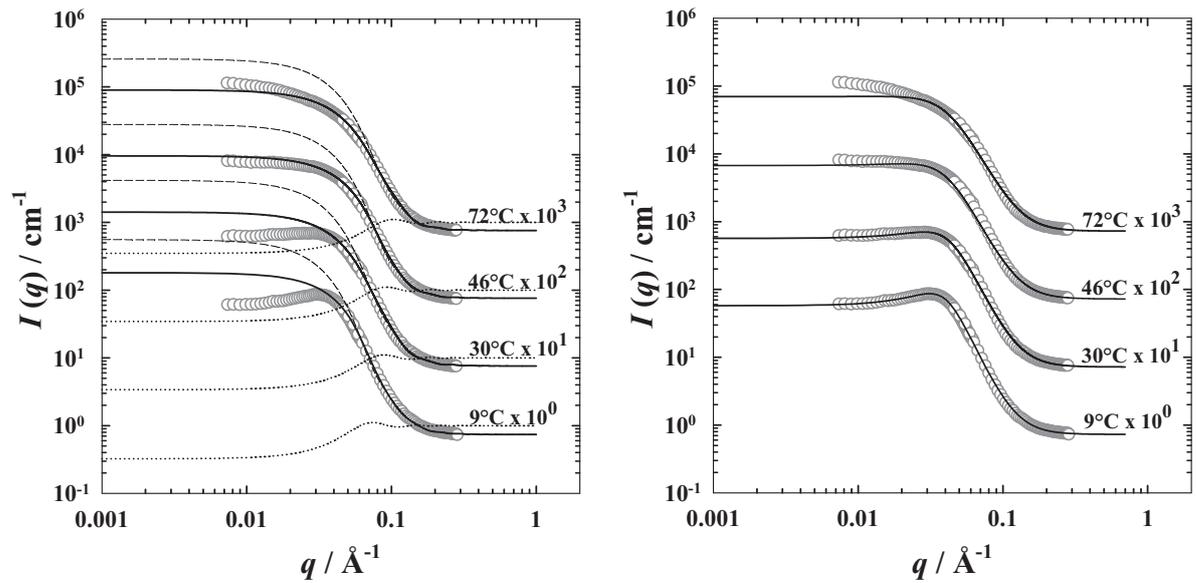


Abbildung 4-7: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System H_2O (Kreise)/ D_2O ($V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$, punktierte Kreise)/Ethanol- d_6 ($V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH})$), – Diesel (Aral) – NH_4Oleat /Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.16$. Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Links: Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht mit Gausschem Profil, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierte Linie), Summierende (durchgezogene Kurve). Rechts: Auswertung nach *Teubner-Strey* Formel.

Betrachtet man die aus der Anpassung ermittelten Radien der sphärischen Teilchen, die in Abbildung 4-8 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen sind, ist die Halbierung der Strukturgröße im Vergleich zu dem System mit Glycerin als gefrierpunktniedriger Komponente und Lutensol[®] TO5 als Cotensid auffallend. Außerdem weichen die berechneten Radien deutlich von den aus den SANS-Daten ermittelten ab. Die Verkleinerung des Radius mit steigender Temperatur ist vermutlich auf die bessere Löslichkeit des Ethanol in der Diesel-Komponente bei höheren Temperaturwerten zurückzuführen¹³⁸. Mit dem Übergang des Ethanol in die Ölkomponekte wird der Volumenbruch der dispergierten wässrigen Komponente kleiner und somit verkleinert sich der Radius. Damit ist auch eine höhere Abweichung der abgeschätzten Radien bei höheren Temperaturwerten erklärbar.

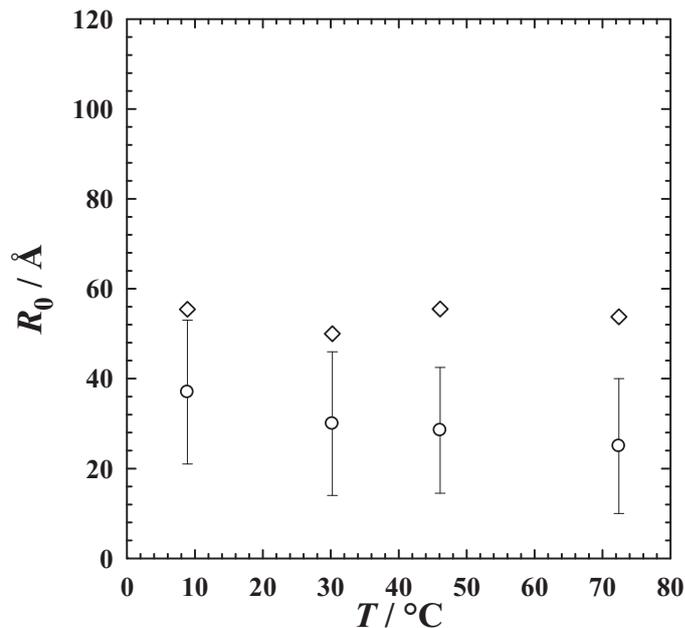


Abbildung 4-8: Aus den SANS-Experimenten mit dem System $\text{D}_2\text{O}(V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}))/\text{Ethanol-d}_6$ ($V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH})$), – Diesel (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{TEGO}^\text{®}$ SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.16$. Ermittelte Radien der dispergierten wässrigen Phase (Kreise) mit der Standardabweichung (Fehlerbalken) und die abgeschätzten Radien (Rauten).

4.3 System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$ – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/TEGO[®] SMO V

Beim Übergang zum System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$ – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$, $\delta = 0.67$, ändert sich im Vergleich zum im Unterkapitel 4.2 beschriebenen System das Gegenion in der ionischen Tensidkomponente auf Basis der teilneutralisierten Ölsäure vom Ammonium-Kation zum Ethanolammonium-Kation. Somit ist ein Wasserstoffatom an dem Stickstoff durch eine Ethoxygruppe ausgetauscht, die Größe des Gegenions nimmt zu, vermutlich nimmt damit die Hydrophilie des ionischen Tensides ab. Dafür spricht der geänderte Verlauf der oberen Phasengrenze. Es tritt trotz des hohen Ethanolgehalts eine flüssigkristalline Phase auf (Abbildung 4-9), für dieses Phänomen sind zwei Erklärungsansätze möglich. Das Auftreten der lamellaren Phase im Messbereich kann aus der Verschiebung der Phasengrenzen des Systems zu höheren Temperaturen resultieren oder aus der Erhöhung der Effizienz des Systems. Da der Verlauf der unteren Phasengrenze unbekannt und die Bestimmung der Lage des X -Punktes nicht möglich ist, kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Neutronenstreuungsmessungen wurden bei einem Tensidgehalt von 17.5 Gew.% in einer Temperaturvariation in drei Schritten bei 10, 48 und 78°C durchgeführt.

Der Vergleich der Systeme bei Änderung nur einer Komponente – Aminbase zur Neutralisation der Ölsäure sollte Auskunft über den Einfluss des neu zusammengesetzten ionischen Tensids auf die Strukturgröße geben.

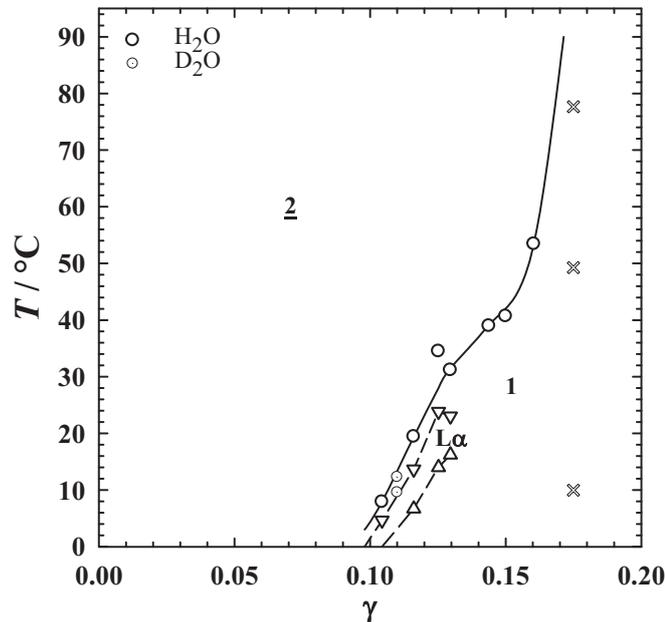


Abbildung 4-9: Phasendiagramm des Systems H_2O (Kreise)/ D_2O ($V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$, punktierte Kreise)/Ethanol-d6 – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutერიerten Komponenten), $\delta = 0.67$, mit X ist die Lage der SANS-Messungen eingezeichnet ($\gamma = 0.175$).

In Abbildung 4-10 ist der Verlauf der Streukurven bei steigenden Temperaturen eingezeichnet. Der Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektors zeigt keine eindeutigen Maxima und eine in Richtung $q \rightarrow 0$ zunehmende Steigung. Um qualitative Aussagen über den Verlauf der Kurven treffen zu können, wurden, wie in der linken Abbildung gezeigt, Funktionen der allgemeinen Form $I(q) = (L \cdot q)^D$ an die annähernd linear (linear in der doppellogarithmischen Auftragung) verlaufenden Abschnitte der Streukurven angepasst. Die Betrachtung resultiert aus dem Modell, das die Aggregation der Wassertröpfchen zu kettenähnlichen Objekten mit steigender Temperatur beschreibt⁷⁶. Die Funktionen zeigen die Gesetzmäßigkeit des Verlaufes der Streudaten in Abhängigkeit des Streuvektors mit der Potenz D , die der fraktalen Dimension der vorliegenden Aggregate entspricht und L dem Abstand zwischen den Teilchen, die Kettenförmig angeordnet sind.

Die Streukurve bei tiefen Temperaturen zeigt einen q^{-4} -Abfall bei hohen q -Werten, der für kugelförmige oder zylindrische Geometrie der Mikroemulsionsstrukturen typisch ist. Mit steigender Temperatur ändert sich die Steigung der Kurven sowohl in den kleinen

⁷⁶ Chen, Chang and Strey, 1990.

($q < 0.05$) als auch in den großen ($q > 0.05$) q -Bereichen, der Streupeak verschwindet. Dies deutet auf die Ausbildung größerer möglicherweise zylinderförmiger Aggregate.

Werden die Streukurven mit der Anpassung für sphärische Teilchen ausgewertet, kann der Abfall der Streuintensität bei hohen q -Werten gut beschrieben und damit der Radius der Strukturen annähernd bestimmt werden.

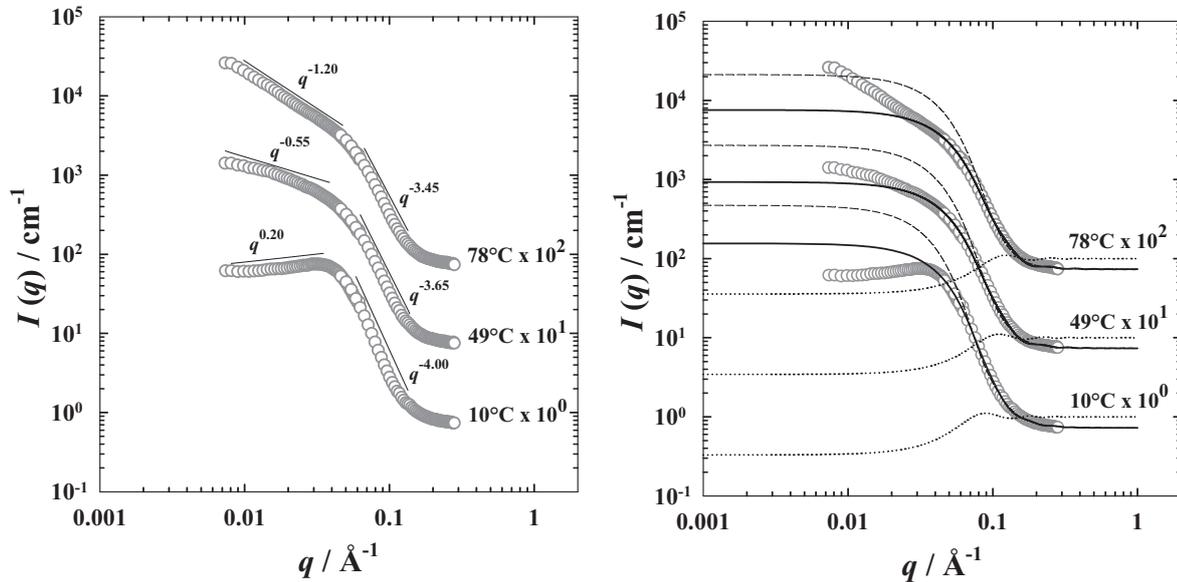


Abbildung 4-10: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6 (V(EtOH-d_6) = V(EtOH))$, – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.175$ Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Rechts Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht mit Gaußschem Profil, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierte Linie), Summierende (durchgezogene Linie). Links: An die Streukurven angepassten Funktionen der allgemeinen Form $I(q) = (Lq)^D$, mit Angabe des Wertes der Potenz D .

Die Radien der im Dieselkraftstoff dispergierten wässrigen Strukturen sind in Abbildung 4-11 temperaturabhängig dargestellt. Wie auch in den vorher beschriebenen ethanolhaltigen Systemen verkleinern sich die Strukturen mit steigender Temperatur. Aufgrund des fehlenden Peaks in den Streukurven und der vermuteten Ausbildung zylindrischer Strukturen, kann sich der Querschnitt des Zylinders im Vergleich zum Tröpfchenradius verkleinert haben. Ein ähnlicher Effekt wird von *Chen et al.*⁷⁶ im System Wasser – *n*-Dekan – AOT diskutiert. Die rechnerisch bestimmten Radien weichen von den aus den Streudaten ermittelten Größen ab. Das rechnerische Modell geht von der Annahme kugelförmiger Teilchen aus und kann beim Vorliegen anderer Strukturgeometrie größere Abweichungen vom tatsächlichen Wert ergeben.

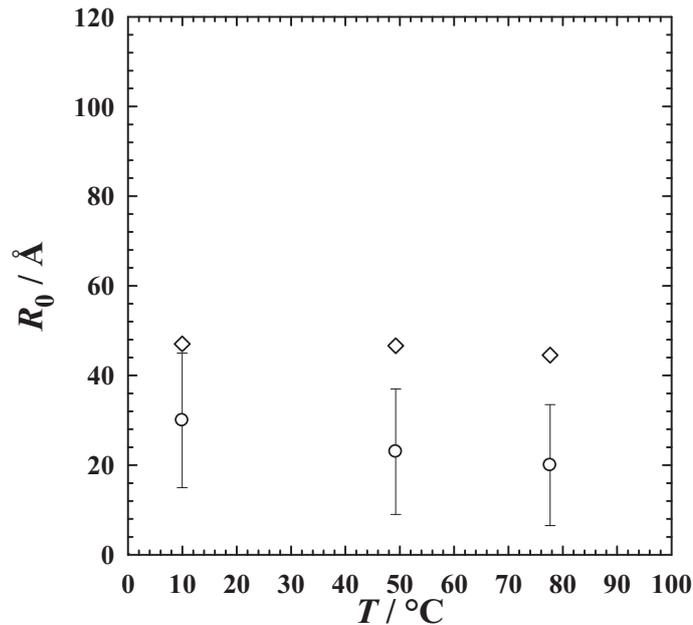


Abbildung 4-11: Aus den SANS-Experimenten mit dem System $\text{D}_2\text{O}(V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}))/\text{Ethanol-d}_6$ ($V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH})$), – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.175$ ermittelte Radien der dispergierten wässrigen Phase (Kreise) mit der Standardabweichung (Fehlerbalken) und die abgeschätzten Radien (Rauten).

4.4 System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$ – Diesel – DABCO/Ölsäure/TEGO[®] SMO V

Durch systematische Variation des Gegenions in der ionischen Tensidkomponente resultiert bei gleich bleibenden Parametern das System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$ – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$. Die sterisch anspruchsvolle Aminbase 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan hat zwei Stickstoffzentren, die ein Proton aufnehmen und somit zwei Ölsäuremoleküle neutralisieren können. Unter der Annahme steigender Hydrophobie des ionischen Tensides mit Vergrößerung des Gegenions und der Gegenionencondensation kann die Vermutung geäußert werden, dass die monomere Löslichkeit des Tensids in der wässrigen Komponente abnimmt und das Tensid sich entweder in der Grenzfläche anreichert oder zunehmend in die Ölphase extrahiert wird. Betrachtet man das Phasendiagramm in Abbildung 4-12, so stellt man eine Verschiebung der oberen Phasengrenze des Systems zu höheren Tensidmassenbrüchen im Vergleich zum System mit Ethanolamin als Base (Abbildung 4-9) und eine Ausweitung und Verschiebung der Phasengrenzen der lamellaren Phase zu höheren Temperaturwerten fest. Da der X -Punkt des Systems nicht bestimmt werden kann, kann auch keine eindeutige Aussage bezüglich der Effizienz des Systems getroffen werden.

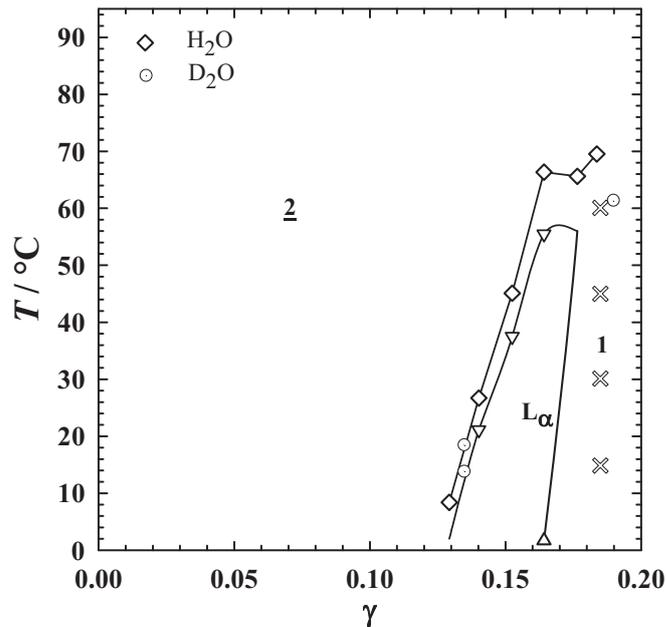


Abbildung 4-12: Phasendiagramm des Systems H_2O (Rauten)/ D_2O ($V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$, punktierte Kreise)/Ethanol-d6 – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutერიerten Komponenten), $\delta = 0.67$ mit X ist die Lage der SANS-Messungen eingezeichnet ($\gamma = 0.185$).

In Abbildung 4-13 (links) sind die aufgenommenen Streukurven in Abhängigkeit der Temperatur und des Streuvektors mit den nach Gleichung $I(q) = (L \cdot q)^D$ angepassten Funktionen eingezeichnet. Bei großen q -Werten ($q > 0.05$) zeigen alle Streukurven einen für kugelförmige Mikroemulsionen typischen q^{-4} -Abfall. Bei kleiner werdenden q -Werten ($q \rightarrow 0$) werden die Kurven mit steigender Temperatur steiler und zeigen kein eindeutiges Maximum des Strukturpeaks. Auch in diesem Fall kann ein Übergang der sphärischen Mikroemulsionströpfchen zu ellongierten Strukturen vermutet werden. Im Vergleich zum System mit Ethanolamin als Base zur Erzeugung eines ionischen Tensids verläuft die Strukturvergrößerung wesentlich schneller, wenn man die Werte der Potenz D bei annähernd identischen Temperaturen vergleicht. So beträgt $D = -0.55$ bei einem Temperaturwert von $T = 49^\circ\text{C}$ mit Ethanolamin und $D = -0.85$ bei einem Temperaturwert von $T = 45^\circ\text{C}$ mit DABCO. Mit DABCO erreicht $D = -1.40$ bereits bei einem Temperaturwert von $T = 60^\circ\text{C}$ und mit Ethanolamin ist $D = -1.20$ erst bei einem Temperaturwert von $T = 78^\circ\text{C}$. Unter Berücksichtigung der Größe des Gegenions und der Annahme der Gegenionen Kondensation wird vermutlich die in dem Tensidgrenzfilm beanspruchte Fläche pro Tensidmolekül beim DABCO Oleat wesentlich größer als beim Ethanolamin Oleat ausfallen. Bei annähernd gleicher Konzentration des ionischen Tensides in der Grenzfläche werden daher mit DABCO als Base größere Strukturen gebildet.

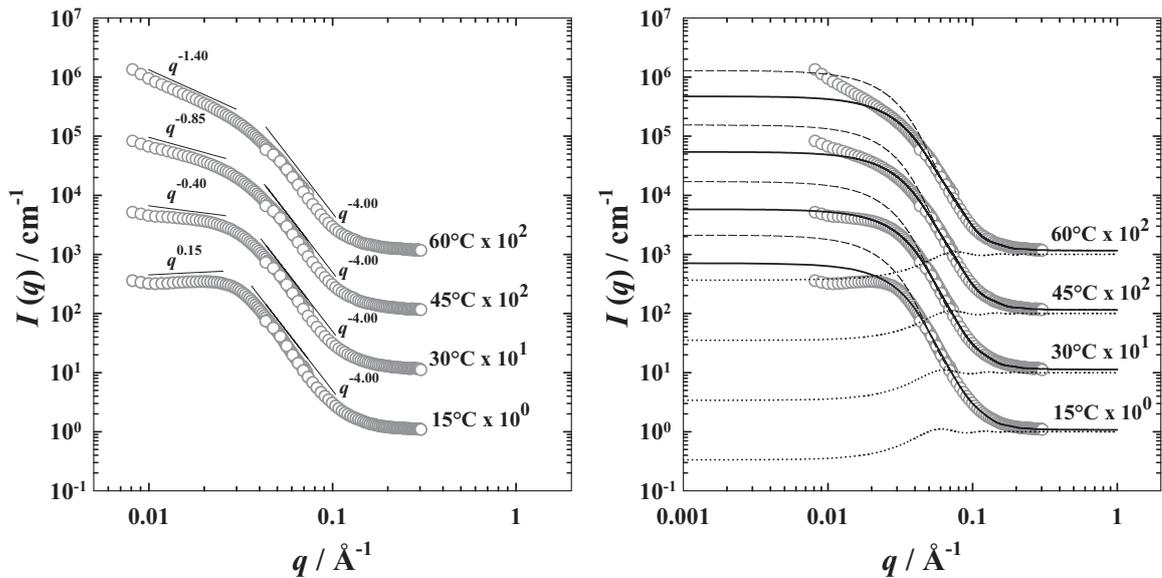


Abbildung 4-13: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6 (V(EtOH-d_6) = V(EtOH))$, – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.185$, Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Rechts Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebender Tensidschicht mit Gaußschem Profil, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierte Linie), Summierende (durchgezogene Linie). Links: An die Streukurven angepassten Funktionen der allgemeinen Form $I(q) = (Lq)^D$.

Die Auswertung der Neutronenstreukurven mit dem Modell sphärischer Teilchen mit diffuser Grenzschicht und umgebender Tensidschicht mit Gaußschem Profil liefert mit steigender Temperatur kleiner werdende Radien, die mit den berechneten Radien innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen (Abbildung 4-14).

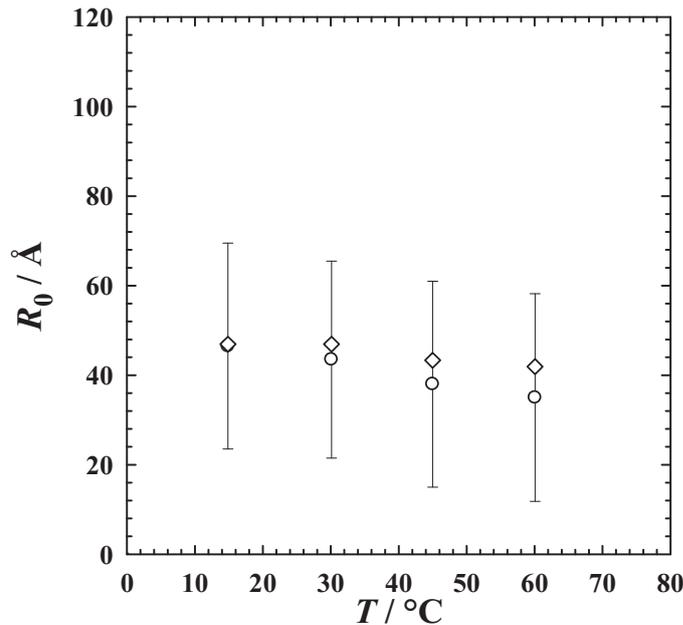


Abbildung 4-14: Aus den SANS-Experimenten mit dem System $\text{D}_2\text{O}(V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}))/\text{Ethanol-d}_6$ ($V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH})$), – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.185$. Ermittelte Radien der dispergierten wässrigen Phase (Kreise) mit der Standardabweichung(Fehlerbalken) und die abgeschätzten Radien (Rauten).

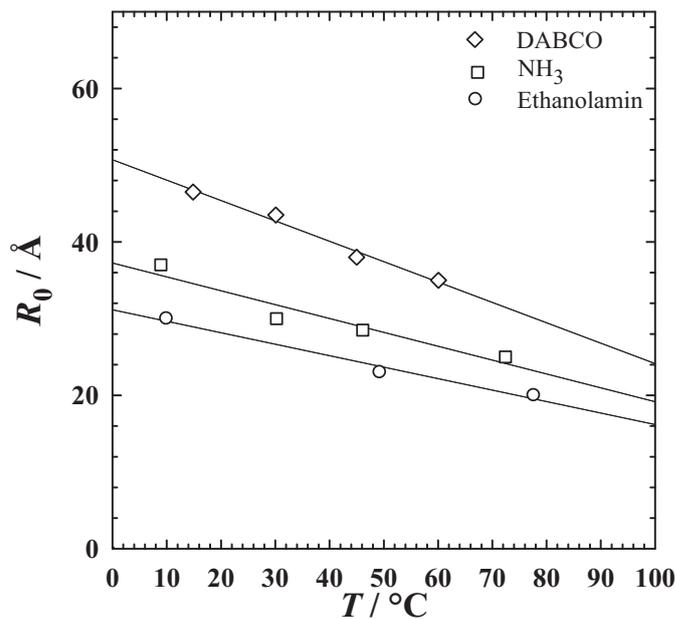


Abbildung 4-15: Vergleich der aus den SANS-Experimenten mit den Systemen $\text{D}_2\text{O}(V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}))/\text{Ethanol-d}_6$ ($V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH})$), – Diesel (Aral) – NH_4 (Quadrate)/Ethanolamin(Kreise)/DABCO(Rauten)Oleat/Ölsäure(62%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$ ermittelten Radien.

Nach der Variation der Aminbase in der ionischen Tensidkomponente können nun die Radien der im Dieseldieselkraftstoff dispergierten wässrigen Strukturen verglichen werden. In Abbildung 4-15 sind die Radien aller drei Systeme temperaturabhängig aufgetragen. Die Änderung der Radien mit steigender Temperatur folgt linearen Trends mit negativer

Steigung. Die Radien werden in Mikroemulsionen mit unterschiedlicher ionischer Tensidkomponente mit Zunahme der Temperatur kleiner. Die Änderung der Strukturgröße in Abhängigkeit der Größe des Gegenions zeigt keinen systematischen Trend. Mit Ethanolamin werden die kleinsten Strukturen ausgebildet. Bei der Betrachtung der Größe des Gegenions können andere Effekte, wie intermolekulare Wechselwirkungen mit Wasser-, Ethanol-, nichtionischen Tensid- und Diesel-Molekülen nicht außer Acht gelassen werden. Die systematischen Untersuchungen des Einflusses der Größe des Gegenions können prinzipiell nur in homologen Reihen durchgeführt werden (z.B.: Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin).

4.5 System H₂O/Ethanol – Diesel – DABCO/Ölsäure/Walloxen OA 20

Abbildung 4-16 zeigt das Phasendiagramm des Systems H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ und $\delta = 0.67$. Durch Änderung des nichtionischen Cotensides auf ein zweifach ethoxyliertes Oleylamin wird die flüssigkristalline lamellare Phase vollständig aus dem Messbereich verdrängt und die messbare obere Phasengrenze verschiebt sich zu kleineren Tensidmassenbrüchen.

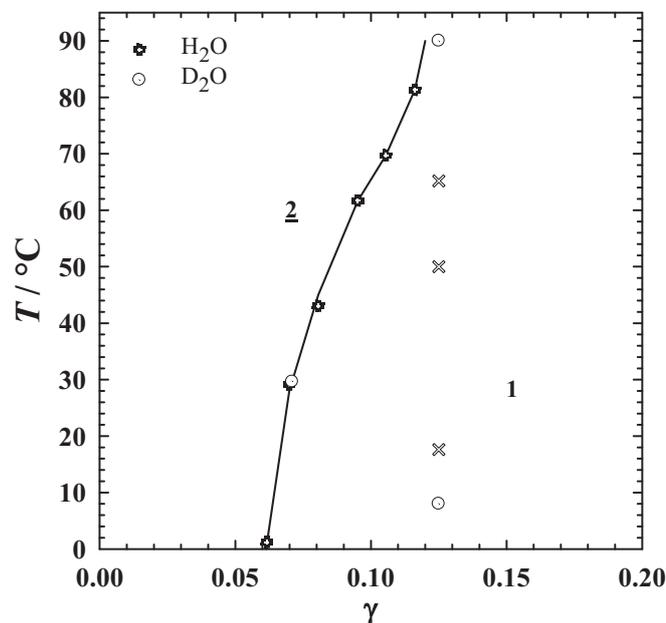


Abbildung 4-16: Phasendiagramm des Systems H₂O(Kreuze)/D₂O($V(D_2O) = V(H_2O)$, punktierte Kreise)/Ethanol-d₆ – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$ (Rauten) mit X ist die Lage der SANS-Messungen eingezeichnet ($\gamma = 0.125$).

Ab einem Tensidanteil von $\gamma = 0.12$ erreicht das System einen breiten, temperaturinvarianten Bereich und die Neutronenstreuungsmessungen können bei einem γ -

Wert von $\gamma = 0.125$ durchgeführt werden. Durch einen um 6 Gew.% verkleinerten Tensidanteil in der Messprobe wird das Tensid effizienter für die Solubilisierung der wässrigen und öligen Komponenten genutzt. Aus diesem Grund werden im Vergleich zu dem System mit dem Zuckertensid TEGO[®] SMO V (Sorbitan Monooleat) größere Strukturen erwartet.

In Abbildung 4-17 sind die Neutronenstreudaten in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die linke Abbildung zeigt die aus der Anpassung nach der *Teubner-Strey* Methode resultierenden Kurven (durchgezogene Linien). Bei tiefer Temperatur $T = 18^\circ\text{C}$ stimmt die Anpassung sehr gut mit dem Verlauf der Streukurve überein. Mit steigender Temperatur verschwindet der Streupeak der Kurve und die Anpassung zeigt höhere Abweichungen von den Streudaten. Die Periodizität der Wasser- und Öl-Domänen zeigt bei der Temperatur von $T = 18^\circ\text{C}$ einen Wert von $d_{\text{TS},1} = 217 \text{ \AA}$. Unter der Annahme, dass die Größe des Volumenbruches der dispergierten wässrigen Komponente direkt mit der Domänengröße korreliert, kann man die Größe der wässrigen Struktur auf ca. $35 \text{ \AA} \Rightarrow R = 17.5 \text{ \AA}$ schätzen. Vergleicht man diesen Wert mit dem aus der Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen berechneten Radius von 55 \AA , ist die Abweichung selbst mit Einbeziehung der Standardabweichung des Radius von 26 \AA zu groß.

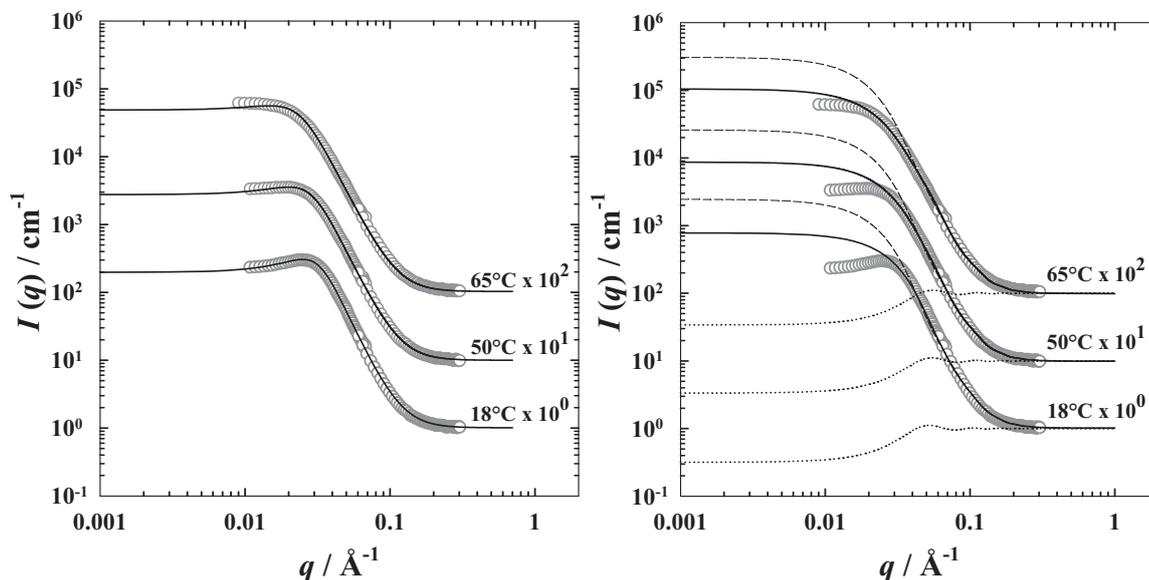


Abbildung 4-17: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $\text{D}_2\text{O}(V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}))/\text{Ethanol-d}_6$ ($V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH})$), – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.125$, Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Rechts Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht mit Gauss'schem Profil, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierte Linie), Summierende (durchgezogene Linie). Links: Auswertung mit der Anpassung nach *Teubner-Strey* (durchgezogene Linie).

Der Vergleich mit den nach Gleichung 4.1 berechneten Radiusgrößen ist in der Abbildung 4-18 gegeben. Die berechneten Radien stimmen mit den aus der Anpassung für sphärische Teilchen ermittelten Radien innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein. Der Trend der Verkleinerung der Struktur mit steigender Temperatur ist bei den berechneten Werten stärker ausgeprägt. Mit steigender Temperatur vergrößern sich auch die Werte der Standardabweichung, die Polydispersität steigt mit der Zunahme der Unregelmäßigkeit der Struktureinheiten.

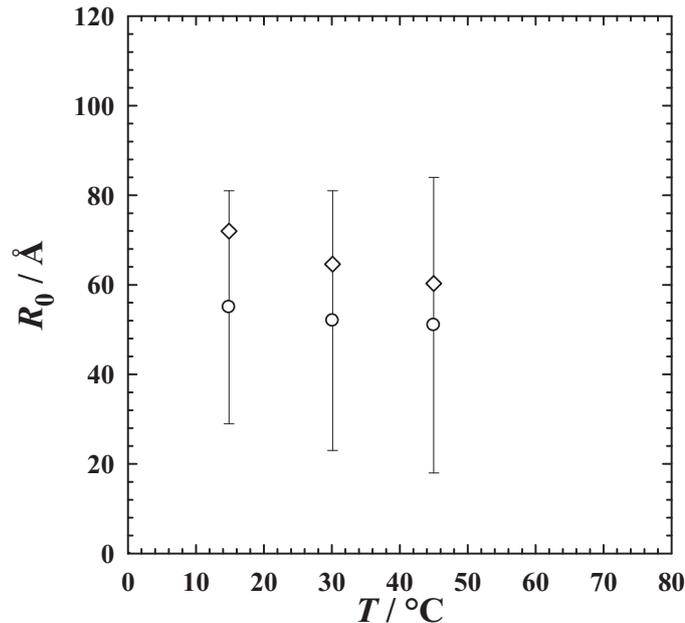


Abbildung 4-18: Aus den SANS-Experimenten mit dem System $\text{D}_2\text{O}(V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}))/\text{Ethanol-d}_6$ ($V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH})$), – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.125$. Ermittelte Radien der dispergierten wässrigen Phase (Kreise) mit der Standardabweichung(Fehlerbalken) und die abgeschätzten Radien (Rauten).

Der Vergleich der Radien der Systeme mit TEGO[®] SMO V und Walloxen OA 20 als nichtionische Cotenside zeigt die erwartete Vergrößerung der Radien mit Minimierung des Gesamtensidanteils in der Probe (Abbildung 4-19) und dem Übergang von Zuckertensid zu dem zweifach ethoxylierten Oleylamin. Die unterschiedlichen Steigungen der linearen Fits deuten auf eine stärkere Extraktion des Ethanols in den Dieselkraftstoff in Anwesenheit des Zuckertensids. Wahrscheinlich weist Sorbitan Monooleat eine höhere monomere Löslichkeit im Diesel auf als Walloxen OA 20 und kann unter Ausbildung der Wasserstoffbrücken mit den Hydroxy-Gruppen des Ethanols dessen Löslichkeit im Diesel begünstigen.

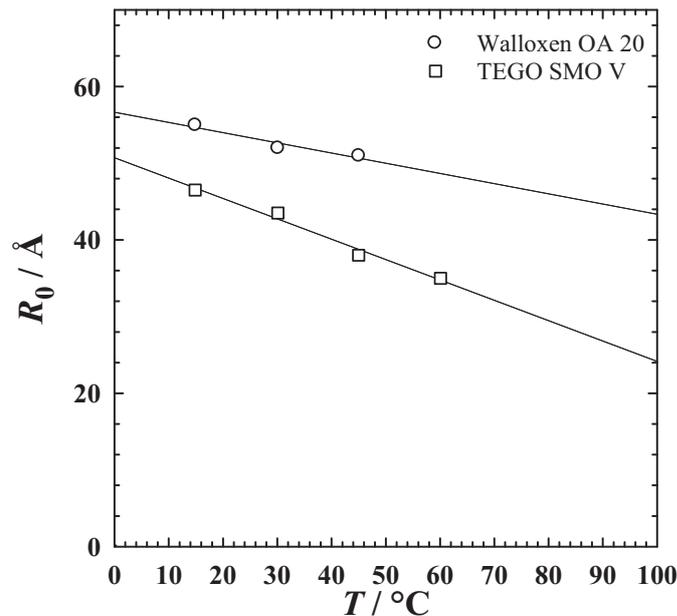


Abbildung 4-19: Vergleich der aus den SANS-Experimenten mit den Systemen $\text{D}_2\text{O}(V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}))/\text{Ethanol-d}_6 (V(\text{EtOH-d}_6) = V(\text{EtOH}))$, - Diesel (Aral) -DABCOOleat/Ölsäure(62%neutr.)/Walloxen OA 20(Kreise)/TEGO[®] SMO V(Quadrate) mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutierten Komponenten), $\delta = 0.67$ ermittelten Radien.

4.6 System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel} - \text{Ethanolamin}/ \text{Ölsäure}/\text{Walloxen OA 20}$; $\alpha = 0.8$

Nach der Feststellung der effizienzsteigernden Wirkung des nichtionischen Cotensides Walloxen OA 20 (zweifach ethoxyliertes Oleylamin) wurde das System $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol} - \text{Diesel (Aral)} - \text{EthanolaminOleat}/\text{Ölsäure}(55\%\text{neutr.})/\text{Walloxen OA 20}$ mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.67$ formuliert, das ab einem Tensanteil von 10 Gew.% im Bereich von 0 bis 100°C Temperaturinvarianz zeigt (Abbildung 4-20). Außerdem wurde mit der Tensidkombination aus mit Ethanolamin teilneutralisierter Ölsäure und Walloxen OA 20 eine bisher unerreichte Effizienz festgestellt, mit nur 3 Gew.% Tensidmischung in der Mikroemulsion konnte ein Einphasenbereich mit einer Temperaturexension von ca. 20°C detektiert werden. Die Proben für die Neutronenstreuungsmessungen wurden bei einem γ -Wert von $\gamma = 0.11$ mit vollständig deuteriertem Ethanol d-6 und schwerem Wasser eingesetzt und wie auch in den oben beschriebenen Systemen in einer Temperaturvariation vermessen.

Die Auswertung der in der Abbildung 4-21 gezeigten Streukurven gelang mit zwei Methoden. Links ist die Anpassung nach *Teubner-Strey* (durchgezogenen Linien) gezeigt. Der berechnete Streuintensitätsverlauf stimmt sehr gut mit dem gemessenen überein. Bei

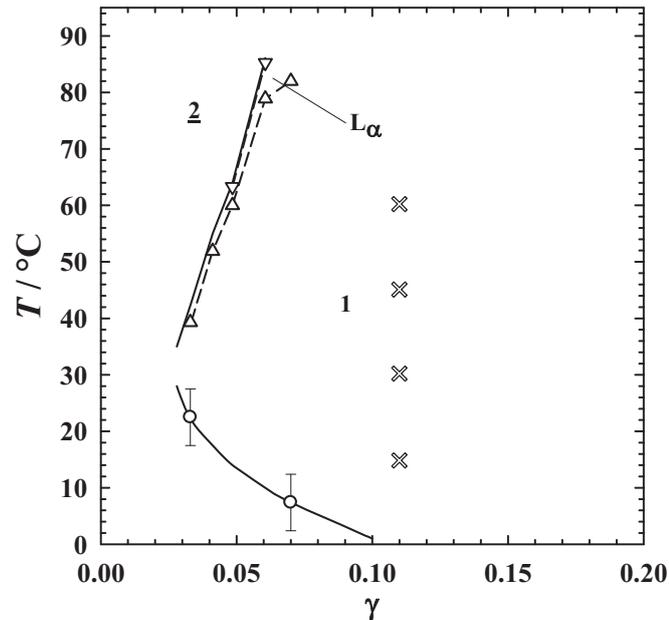


Abbildung 4-20: Phasendiagramm des Systems H_2O (Kreise)/ D_2O ($V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$, punktierte Kreise)/Ethanol-d6 – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$ mit X ist die Lage der SANS-Messungen eingezeichnet ($\gamma = 0.11$).

der Anpassung wurde die Steigung der Streuintensität in Richtung kleiner werdender Werten des Streuvektors q nicht berücksichtigt. Dieses Phänomen konnte nicht eindeutig interpretiert werden. Einerseits kann es auf eine lokale Entmischung der untersuchten Probe hindeuten oder auf einen von größeren Strukturen resultierenden Peak bei kleinen q -Werten, bei denen die Neutronenstreuungen nicht durchgeführt werden konnten. Andererseits können auch Staubteilchen in der Probe die Neutronenstreuung bei kleinen q -Werten hervorrufen. Da es sich bei den eingesetzten Substanzen bis auf schweres Wasser und deuteriertes Ethanol um technische Komponenten handelt, kann die Verschmutzung der Probe nicht ausgeschlossen werden. Die für die gut strukturierten Mikroemulsionen typischen Intensitätspeaks werden durch die Anpassung sehr gut wiedergegeben. Der die Strukturierung der Mikroemulsion beschreibende Amphiphilicity-Faktor $f_{a,1}$ liefert mit steigender Temperatur Werte im Bereich von -0.76 bis -0.67, die für gut strukturierte Mikroemulsionen typisch sind^{135, 139}. Die Periodizität der Wasser- und Öl-Domänen ändert sich mit steigender Temperatur nur geringfügig ($\approx 223 \text{ \AA}$ und bei der Temperatur von $T = 60^\circ\text{C}$ ($\approx 234 \text{ \AA}$), die Abweichung der Periodizität steigt, was in Verbindung mit kleiner werdendem Wert des Amphiphilicity-Faktors auf eine zunehmende Unregelmäßigkeit der vorliegenden Strukturen bei hohen Temperaturen hindeutet.

¹³⁵ Sottmann, Strey and Chen, 1997.

¹³⁹ Schubert and Strey, 1991.

Die Anpassung mit der Methode für sphärische Teilchen mit einer diffusen Oberfläche und Gausschen Verteilung der umgebenden Tensidgrenzschicht weicht im Bereich des Wendepunktes der Streukurven bei hohen q -Werten leicht von dem gemittelten Verlauf ab.

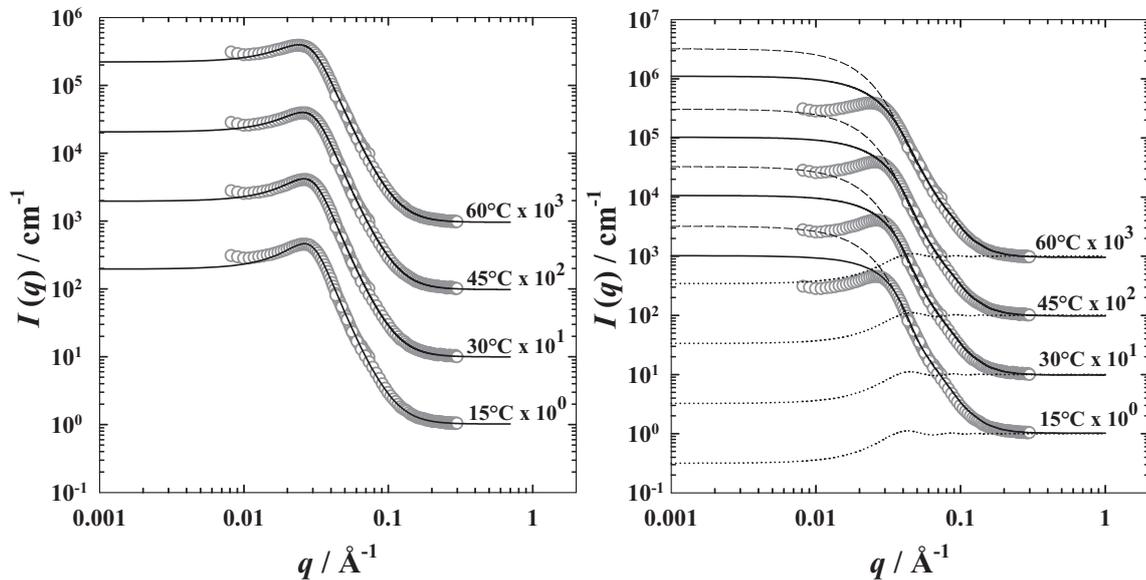


Abbildung 4-21: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6 (V(EtOH-d_6) = V(EtOH))$, – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.11$, Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Rechts Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidgrenzschicht mit Gausschem Profil, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierter Linie), Summierende (durchgezogene Linie). Links: Auswertung mit der Anpassung nach *Teubner-Strey*.

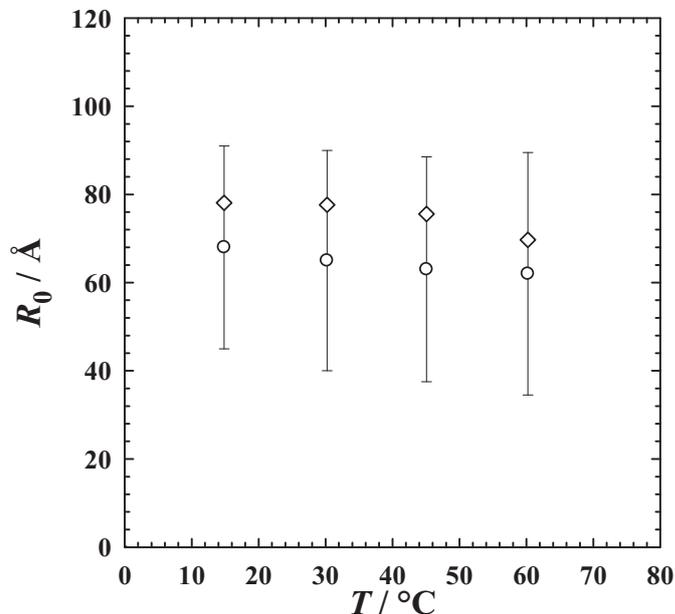


Abbildung 4-22: Aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6 (V(EtOH-d_6) = V(EtOH))$, – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.11$. Ermittelte Radien der dispergierten wässrigen Phase (Kreise) mit der Standardabweichung (Fehlerbalken) und die abgeschätzten Radien (Rauten).

Die ermittelten Radien können mit den nach Gleichung 4.1 berechneten verglichen werden (Abbildung 4-22). Beide Größen stimmen innerhalb der durch die Standardabweichung gegebenen Fehlergrenzen gut überein. Wie erwartet folgt die Strukturgröße dem in allen ethanolhaltigen Systemen gefundenen Trend der Verkleinerung der dispergierten wässrigen Tröpfchen mit steigender Temperatur.

4.7 System H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/Walloxen

OA20; $\alpha = 0.70$

Im System H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – Ethanolamin Oleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.67$ wurde der Wert der Variablen α auf 0.70 erniedrigt, um die Auswirkung des erhöhten Wasseranteils auf das Abgasverhalten des Dieselmotors zu untersuchen. Das Phasenverhalten des Systems folgte dem erwarteten Trend: das System wurde leicht ineffizienter. Die Formulierung einer temperaturinvarianten Mikroemulsion gelang aber bei einem Tensidmassenanteil von $\gamma = 0.11$ (Abbildung 4-23), bei dem auch die Neutronenstreuuntersuchungen durchgeführt werden konnten.

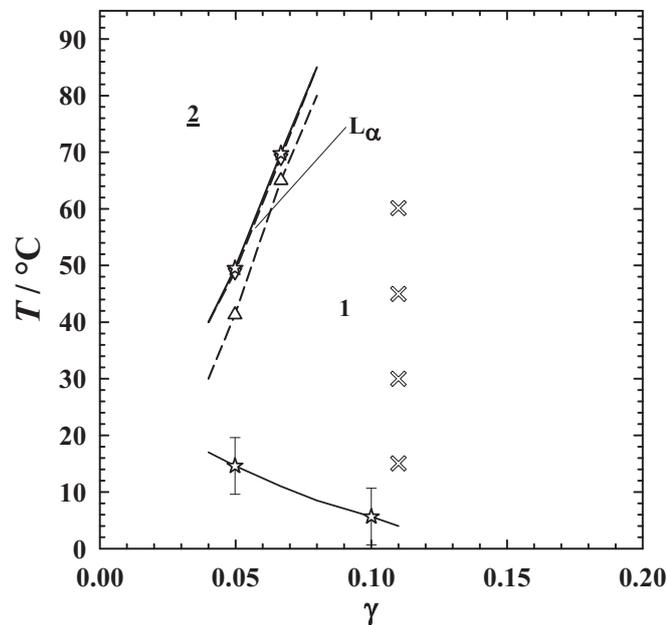


Abbildung 4-23: : Phasendiagramm des Systems H₂O(Sterne)/D₂O($V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$, punktierte Kreise)/Ethanol-d6 – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeutერიerten Komponenten), $\delta = 0.67$. Mit X ist die Lage der SANS-Messungen eingezeichnet ($\gamma = 0.11$).

Mit steigendem Volumenbruch der dispergierten Komponente in einer Mikroemulsion bei gleich bleibendem Tensidmassenanteil wird eine Vergrößerung der Struktur erwartet.

Die aufgenommenen Streuintensitätskurven, die in Abbildung 4-24 gezeigt sind, zeigten bei niedrigen Temperaturen im Bereich des q^{-4} -Abfalls eine Abweichung von dem idealen Verlauf in Form einer Schulter. Dieses Phänomen kann in Mikroemulsionen mit einer hohen Anzahldichte an Strukturen (z.B.: Tröpfchen) im Bereich des q^{-4} -Abfalls auftreten. Die an einem Strukturelement gestreuten Neutronen werden an dem in unmittelbarer Nähe liegenden Strukturelement wiederholt gestreut. Es resultiert einen schwachen Peak der Streuung zweiter Ordnung^{135, 140} bei einem doppelten Wert des Streuvektors $q^* = 2q_{\max}$. Um den Beitrag der Doppelstreuung auszuschließen wurde an den Streukurven mit einer Schulter im Bereich des q^{-4} -Abfalls eine von der *Teubner und Strey*¹²⁷ abweichende Anpassung durchgeführt. Zu der *Teubner-Strey* Formel wurde eine zweite *Teubner-Strey* Gleichung (Background wurde einfach abgezogen) addiert, die die Lage des eventuell auftretenden zweiten Peak beschreibt, (Abbildung 4-24, rechts). Somit wird der Beitrag der eventuell in Form eines zweiten Maximums auftretenden Doppelstreuung (Schulter) in der numerischen Anpassung berücksichtigt. Die Anpassung mit der konventionellen *Teubner-Strey* Methode verläuft unter der Schulter der Streuintensitätskurve, die Anpassung mit der *Teubner-Strey* Methode mit Addition des zweiten Maximums beschreibt den Verlauf der Streuintensitäten wesentlich genauer. Somit kann die Doppelstreuung der Mikroemulsionsprobe zwar nicht endgültig bewiesen aber auch nicht ausgeschlossen werden.

Die Auswertung der Streukurven mit der Methode für sphärische Teilchen trifft den Verlauf der Streuintensität schon wesentlich genauer, zeigt aber Abweichungen im Bereich des Wendepunktes der Kurven bei $q > 0.1$ (Abbildung 4-25). Die Schulter wird genauer beschrieben, wenn die Standardabweichung des Radius der dispergierten Phase minimiert wird. Somit kann es sich bei den vorliegenden Strukturen auch um monodispers verteilte kugelförmige Mizellen handeln.

Die aus der Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht mit Gaussschem Profil ermittelten Radien zeigen einen bereits beschriebenen Verlauf: mit steigender Temperatur werden die Strukturen kleiner. Die nach Gleichung 4.1 abgeschätzten Radien zeigen signifikant höhere Werte, überschreiten aber nicht den Bereich des durch die Standardabweichung gegebenen Fehlers (Abbildung 4-26).

¹³⁵ Sottmann, Strey and Chen, 1997.

¹⁴⁰ Gradzielski, Langevin, Sottmann and Strey, 1996.

¹²⁷ Teubner and Strey, 1987.

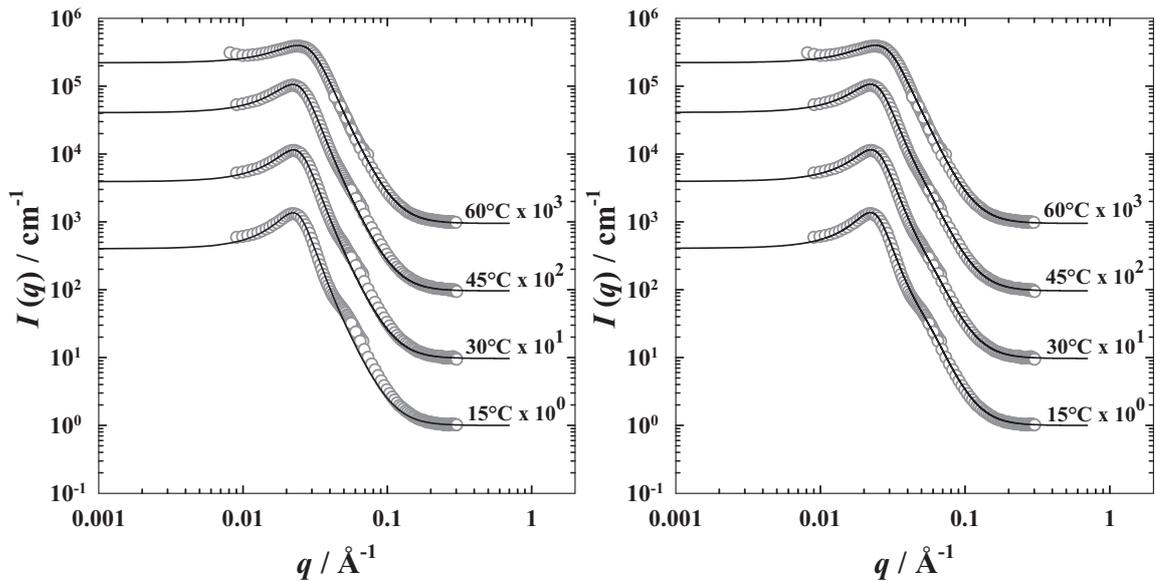


Abbildung 4-24: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6 (V(EtOH-d_6) = V(EtOH))$, – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.11$, Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Links: Auswertung mit der Anpassung nach *Teubner-Strey*. Rechts: Auswertung nach mit der Anpassung nach *Teubner-Strey* unter Berücksichtigung des Streupeaks der Doppelstreuung.

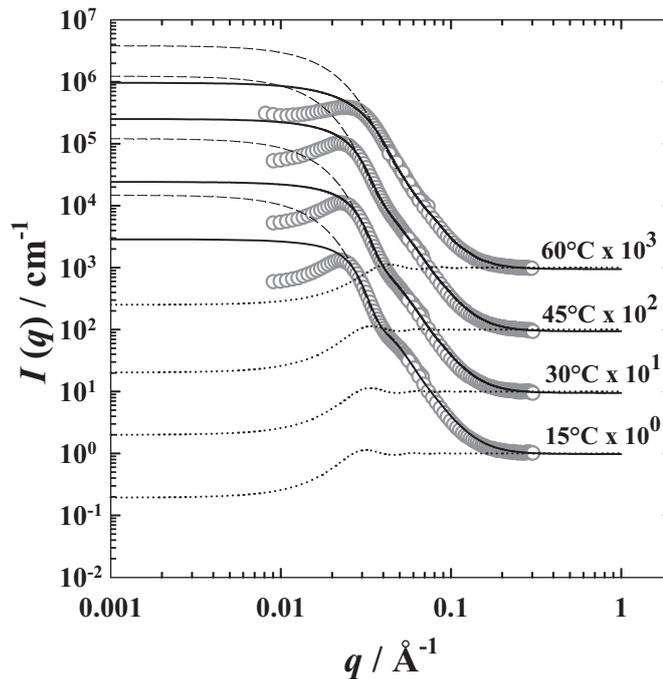


Abbildung 4-25: Auswertung der Streudaten (Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6 (V(EtOH-d_6) = V(EtOH))$, – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.11$, Probenpreparationstemperatur vermerkt an der jeweiligen Kurve. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht mit Gausschem Profil, Formfaktor (gestrichelte Linie), Strukturfaktor (punktierte Linie), Summierende (durchgezogene Linie).

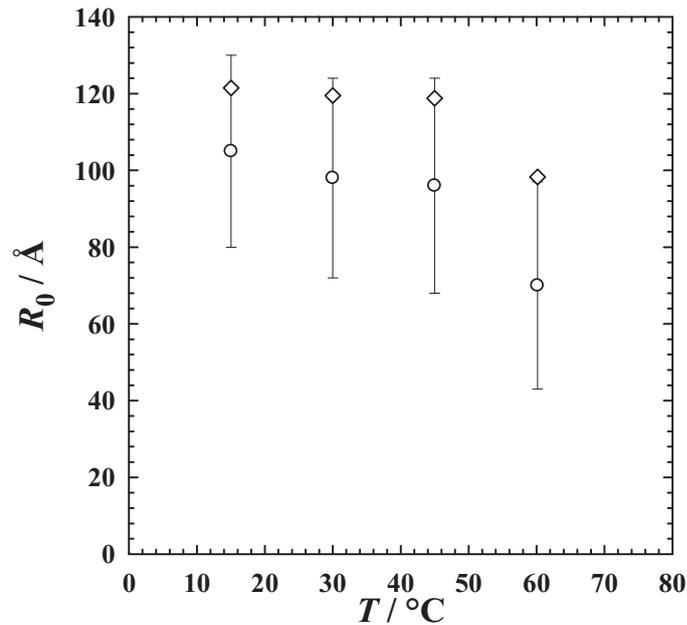


Abbildung 4-26: Aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6$ ($V(EtOH-d_6) = V(EtOH)$), - Diesel (Aral) - EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.11$. Ermittelte Radien der dispergierten wässrigen Phase (Kreise) mit der Standardabweichung(Fehlerbalken) und die abgeschätzten Radien (Rauten).

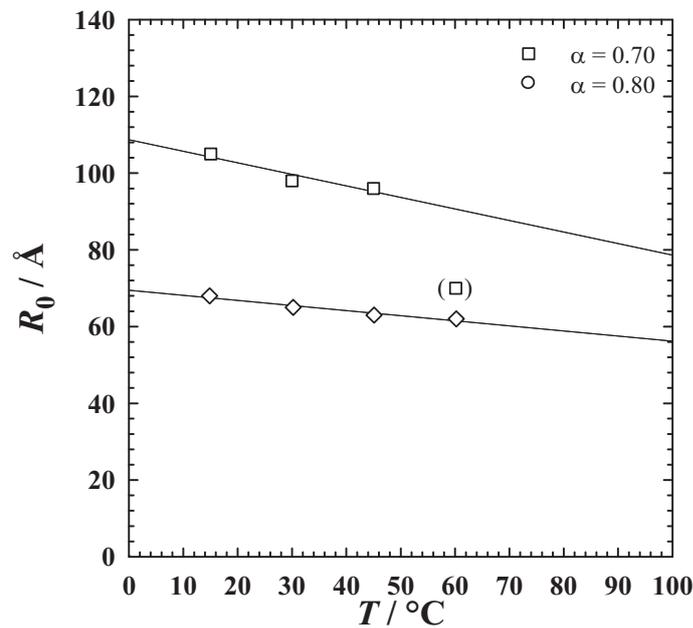


Abbildung 4-27: Vergleich der aus den SANS-Experimenten mit den Systemen $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d_6$ ($V(EtOH-d_6) = V(EtOH)$), - Diesel (Aral) - EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20(Kreise)/TEGO[®] SMO V(Quadrate) mit $\alpha = 0.80/0.70$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$ ermittelten Radien.

Der Vergleich der Radien bei unterschiedlichen α -Werten bestätigt die Erwartungen. Mit steigendem Anteil an dispergierter Phase steigt auch die Strukturgröße. Die Verkleinerung der Strukturgröße mit zunehmender Temperatur scheint bei der

Mikroemulsion mit höherem Anteil der wässrigen Komponente einen steileren Verlauf zu haben (Abbildung 4-27). Dies kann auch, wie in den oben beschriebenen Systemen, mit höherem Ethanolgehalt und somit einer höheren Extraktionsrate in den Dieselkraftstoff bei höheren Temperaturen erklärt werden.

5 Abgasuntersuchungen

Der wichtigste Aspekt bei der Entwicklung eines neuen Kraftstoffs ist seine Auswirkung auf das Abgasverhalten, Kraftstoffverbrauch und Wirkungsgrad eines Motors. Daher sind die Prüfstandsuntersuchungen, in denen die Emissionswerte von konventionellen und mikroemulgierten Kraftstoffen gegenüber gestellt werden können, unverzichtbar. Einige der in dieser Arbeit formulierten Mikroemulsionskraftstoffe wurden an Motorenprüfständen im stationären Betrieb und an Rollprüfständen getestet. Umfangreiche Untersuchungen der neu entwickelten Mikroemulsionskraftstoffe wurden in Kooperationen mit den Fachhochschulen Dresden, Trier, Köln, Lippe und mit der Technischen Universität Karlsruhe durchgeführt. In Zusammenarbeit mit Herrn *Günther Kramb* (SKARABÄUS GmbH, Simmern) wurde eine Testreihe an einem Diesel-PKW bei TÜV Nord in Essen aufgenommen. In den folgenden Kapiteln werden einige wichtige Ergebnisse vorgestellt.

5.1 System H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/Lutensol[®] TO 5

5.1.1 Stationärer Betrieb, Motorprüfstand

Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$; $\alpha = 0.70/0.80/0.90$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 22.4/15.0/7.5) bei entsprechenden γ -Werten $\gamma = 0.14/0.11/0.11$ wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Simon am Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier durchgeführt. Bei dem Prüfstandsmotor handelt es sich um einen 4 Zylinder Deutz-Motor BF4M 1012 EC, 84 kW, 3.2 ltr Hubraum mit Abgasturbolader und Pumpe-Leitung-Düse Direkteinspritzungssystem, mit abgeschalteten AGR. Die Messreihen wurden bei zwei konstanten Drehzahlen von 1500 und 1800 min⁻¹ und variablem über die Wirbelstrombremse vorgegebenem Drehmoment durchgeführt. Die wasserhaltigen

mikroemulgierten Kraftstoffe wurden mit dem Diesel(Super)-Kraftstoff der Tankstellenkette Aral eingesetzt und eine Probe desselben Diesel-Kraftstoffs wurde für die Referenz-Messungen verwendet.

Als erstes werden die Ruß-Emissionen diskutiert, die in Abbildung 5-1 zusammengefasst sind. Bei den Messungen wurden zwei Methoden zur Bestimmung der Ruß-Menge im Abgas verwendet. Der Schwärzungsgrad (FSN, filter smoke number) wird mit einem Rauchmessgerät ermittelt. Zur Messung wird ein bestimmter Volumenstrom Abgas durch ein Filterpapier über eine festgelegte Fläche gesaugt. Der im Abgas enthaltene Ruß schwärzt das Filterpapier. Die Schwärzungszahl wird durch Messung der optischen Reflexion des geschwärzten Filters im Vergleich mit einem sauberen Filter bestimmt und als Schwärzungszahl ausgedrückt. Mit der zweiten Methode wird die optische Durchlässigkeit der Abgase mittels eines Opazimeters bestimmt. Beide Methoden sind nicht optimal und liefern nur Näherungswerte. Betrachtet man die mit der FSN-Methode bestimmte Rußmenge, so zeichnen sich klare Trends bei beiden Drehzahlen ab. Mit steigender Wassermenge werden Ruß-Emissionen drastisch abgesenkt. Bei 1500 min^{-1} beträgt die Reduktion des Rußes mit 22.4 Gew.% Wasser im mikroemulgierten Kraftstoff (grüne Rauten) im Vergleich zum Referenzwert mit Diesel (rote Kreise) bei einem Drehmoment von 200 Nm 92.7% (FSN) bzw. 90.4% (Opazität), bei 1800 min^{-1} und 200 Nm sind es entsprechend 92.8% (FSN) und 90.0% (Opazität). Beide Methoden liefern vergleichbare Werte und bestätigen eine über 90%-ige Absenkung der Ruß-Emissionen mit moderatem Wassergehalt in der Mikroemulsion. Ähnliche Ruß-Minderung wurde mit den Mikroemulsionen auf Basis des Systems von *Nawrath*⁵¹ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Acetat} - \text{Diesel} - \text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Lutensol}^{\text{®}}\text{TO5}$ mit $\varepsilon = 0.03$; $\alpha = 0.80$ und $\delta = 0.65$ erreicht. Interessant sind die Opazitätsmessungen des Abgases bei niedrigen Drehmomentwerten. Die Trübung des Abgases im Mikroemulsionsbetrieb ist höher als im Dieselbetrieb. Die Erklärung dafür könnten die erhöhten Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Niederlastbereich liefern.

Wie bereits im Kapitel 2.2.3 beschrieben verlässt Brennstoff unverbrannt die Reaktionszone aufgrund der lokalen Löschung der Flammen, die durch zunehmende Turbulenz und damit verbundenen zunehmenden Konzentrationsgradienten und Diffusionsprozessen verursacht wird. Im Betrieb mit Mikroemulsionskraftstoff wird die Flammenlöschung auch

⁵¹ Nawrath, 2007.

durch die Temperaturgradienten, die beim Verdampfen des Wassers entstehen, hervorgerufen.

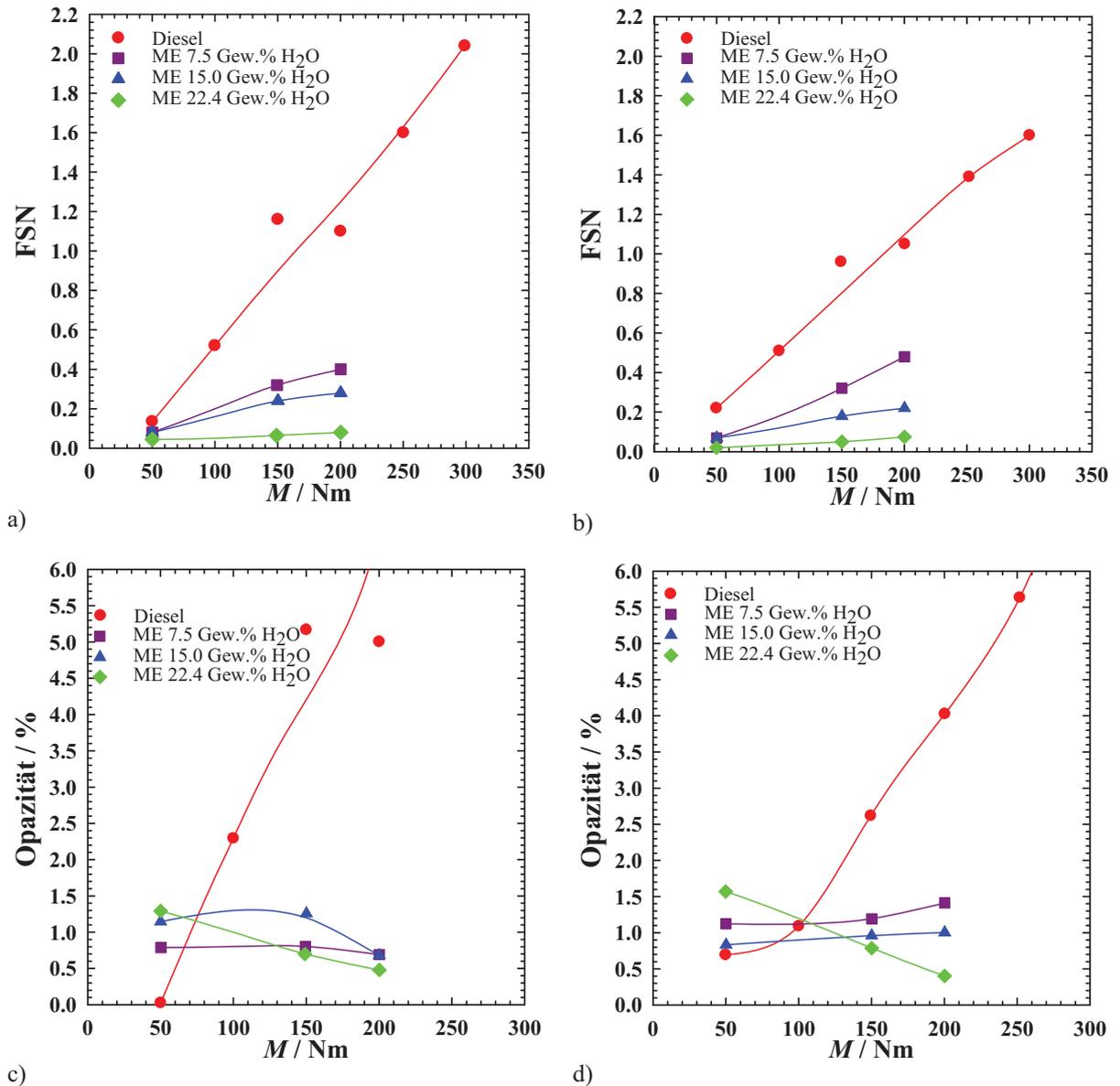


Abbildung 5-1: Ruß-Emissionen bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min⁻¹ (links) und 1800 min⁻¹ (rechts) in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet). Abbildungen a) und b) zeigen die Ruß-Emissionen, gemessen mit als Filterschwärzungszahl (Filter Smoke Number FSN); c) und d) – gemessen mit einem Opazimeter als Trübung des Abgases.

Die Abbildung 5-2 zeigt die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Mikroemulsionsbetrieb mit variierendem Wasseranteil und im Dieselpbetrieb in Abhängigkeit vom jeweiligen Betriebspunkt des Motors. Besonders deutlich wird der Einfluss des Wassers im Kraftstoff bei höherer Drehzahl von 1800 min⁻¹ (Abbildung 5-2, rechts). Die HC-Emissionen steigen bei $M=50 Nm$ mit 22.4 Gew.% Wasser im

Mikroemulsionskraftstoff um 76.7% im Vergleich zum Diesel. Die Steigung der HC-Emissionen ist nicht proportional zum Wassergehalt der Mikroemulsionskraftstoffe. Für jeden einzelnen Betriebspunkt kann der bezüglich der HC-Emissionen optimale Wasseranteil im Kraftstoff extrapoliert werden, der leider nicht mit dem Optimum des Ruß-Ausstoßes korreliert.

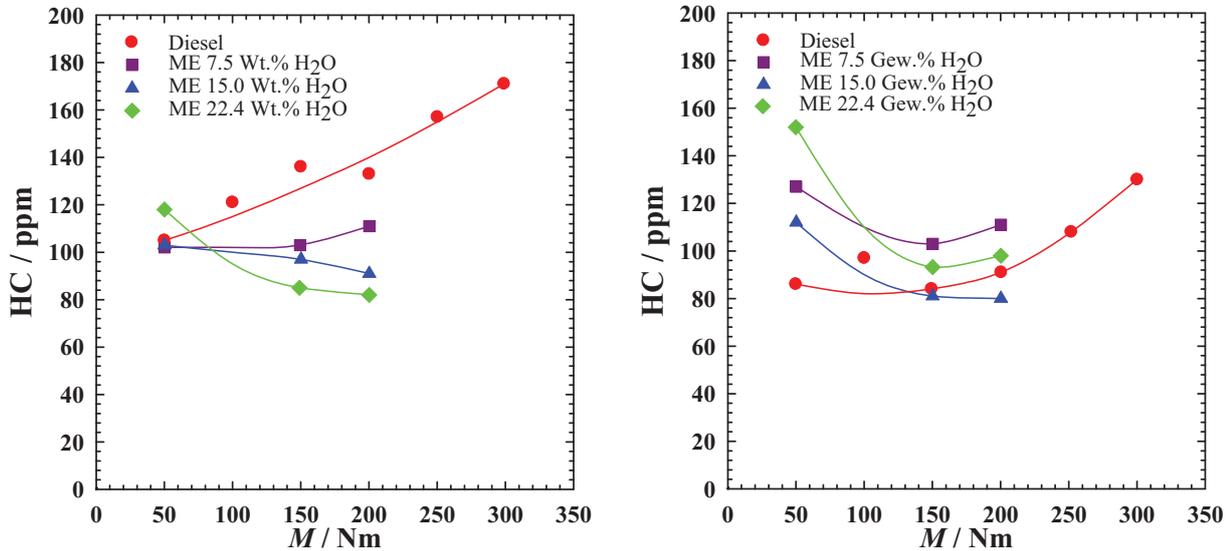


Abbildung 5-2: Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (HC) bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min^{-1} (links) und 1800 min^{-1} (rechts) in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

Die Emissionen des Kohlenstoffmonoxids zeigen dagegen eine fast lineare Abhängigkeit vom Wasseranteil des Mikroemulsionskraftstoffs bei niedrigen Drehmomenten bei beiden Drehzahlen. Je höher der Wasseranteil, desto höher die CO-Emissionen. Mit steigender Last nimmt der CO-Ausstoß ab und sinkt teilweise unter das Niveau, das mit reinem Dieselkraftstoff erreicht wird (Abbildung 5-3). Die erhöhten Werte bei kleinen Lasten deuten auf eine unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs, bzw. unvollständige Oxidation aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen hin.

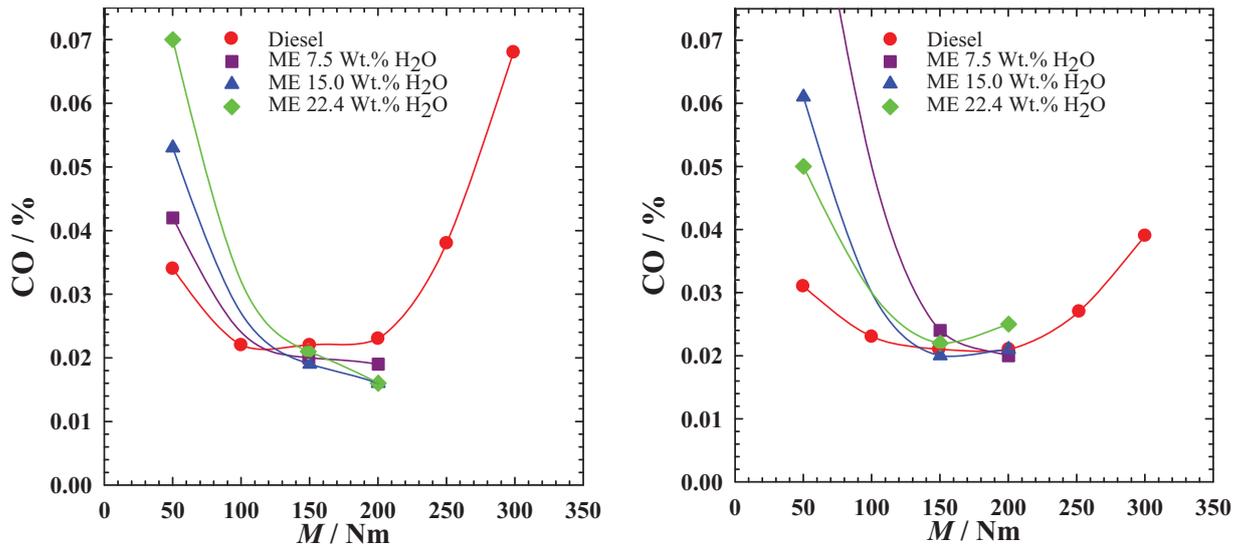


Abbildung 5-3: Emissionen des Kohlenmonoxids (CO) bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min⁻¹ (links) und 1800 min⁻¹ (rechts) in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

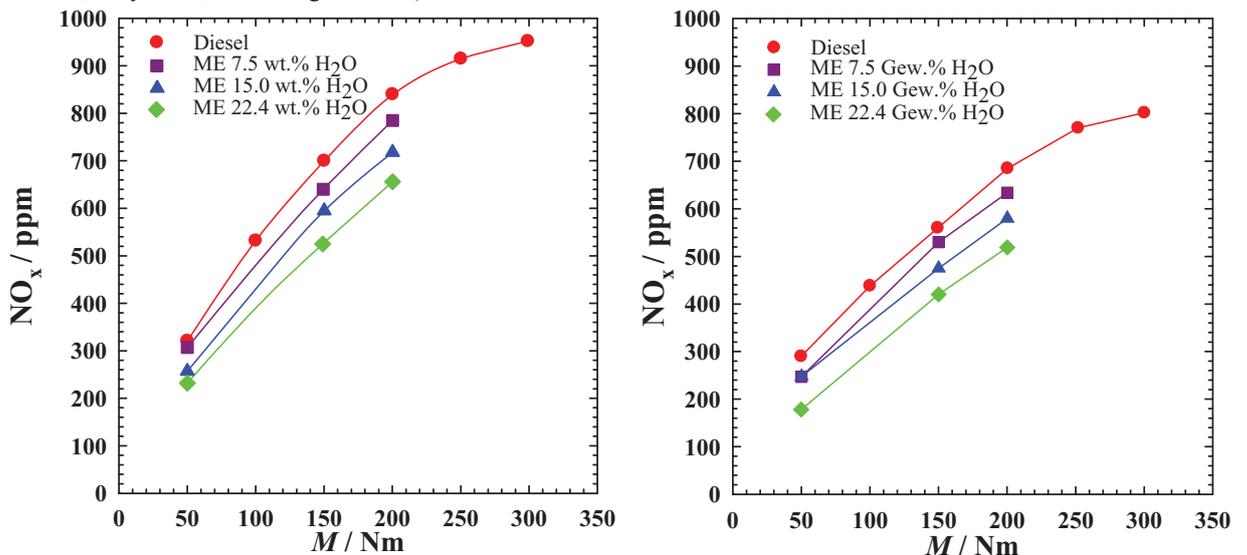


Abbildung 5-4: Emissionen der Stickoxide (NO_x) bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min⁻¹ (links) und 1800 min⁻¹ (rechts) in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

Wie erwartet nehmen die Emissionen der Stickoxide, aufgrund der Absenkung der Temperaturen im Brennraum und der dadurch geminderten Bildung des thermischen (Zeldovic) NO, proportional dem steigenden Wassergehalt der Mikroemulsionskraftstoffe ab. Bei hohen Lasten $M = 200 \text{ Nm}$ werden mit 22.4 Gew.% Wasser 24.2% NO_x bei 1800 min⁻¹ und 21.9% NO_x bei 1500 min⁻¹ reduziert, was einer dem Wassergehalt direkt proportionalen Absenkung entspricht. Bei kleinen Lasten werden höhere relative Reduzierungen der NO_x-Werte von 38.6% NO_x bei 1800 min⁻¹ und 27.7% NO_x bei

1500 min⁻¹ mit 22.4% Wasser im Mikroemulsionskraftstoff im Vergleich zum Dieselkraftstoff erreicht (Abbildung 5-4).

In Abbildung 5-5 sind die CO₂-Emissionen beim jeweiligen Betriebspunkt im Mikroemulsions- und Diesel-Betrieb dargestellt. Bei geringerer Drehzahl von 1500 min⁻¹ wird mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit 15 Gew.% Wasser eine Absenkung des Kohlenstoffdioxid-Ausstoßes von 4.2% bei einer Last von 200 Nm und 8.4% bei einer Last von 50 Nm erreicht. Die Emissionen im Betrieb mit den Mikroemulsionen mit anderen Wasseranteilen liegen auf dem Niveau des Diesels. Bei höherer Drehzahl von 1800 min⁻¹ liegen die Abweichungen der Emissionswerte mit mikroemulgierten Kraftstoffen bei kleinerer Last (50 Nm) leicht unterhalb und bei höherer Last (200 Nm) geringfügig oberhalb der Diesel-Linie.

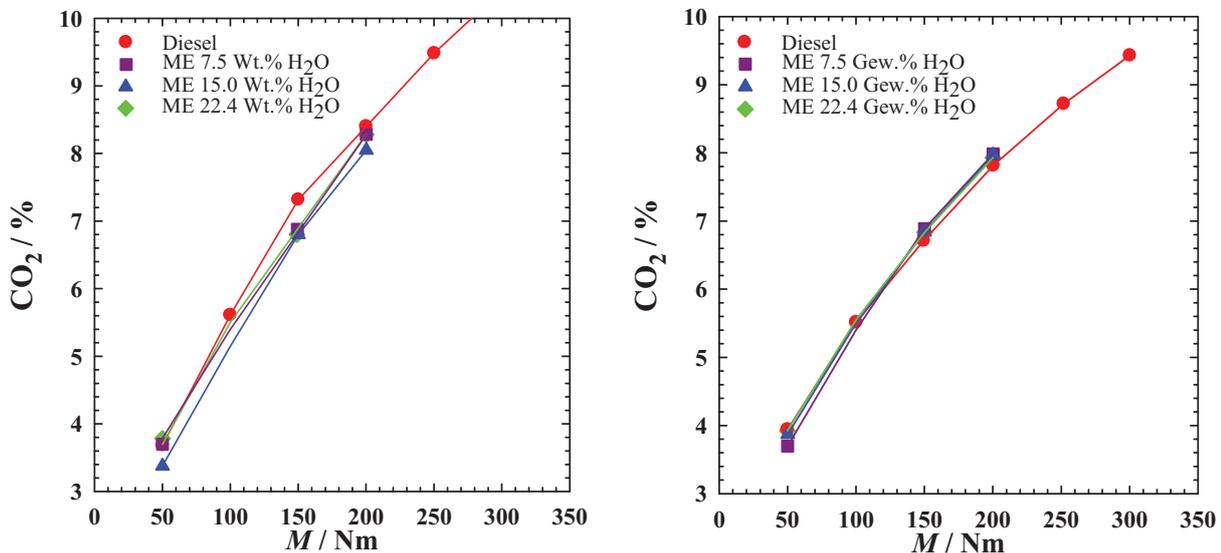


Abbildung 5-5: Emissionen des Kohlendioxids (CO₂) bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min⁻¹ (links) und 1800 min⁻¹ (rechts) in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

Interessant ist die Korrelation des CO₂-Ausstoßes mit den Verbrauchswerten und dem effektiven Wirkungsgrad des Motors. Die Veränderung der Zusammensetzung des Kraftstoffs durch Zugabe von Tensiden und Wasser vermindert seine nutzbare spezifische Energie, was bei der Betrachtung des effektiven spezifischen Verbrauchs b_e berücksichtigt werden muss. Ein Maß für die nutzbare spezifische Energie eines Kraftstoffs ist sein unterer Heizwert. Die Abschätzung des unteren Heizwertes nach *W. Boie*⁹⁰ zeigt, dass z.B. die untersuchte Mikroemulsion mit 22.4 Gew.% Wasser nur noch 72% des Heizwertes des reinen Diesels erreicht (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Unterer Heizwert der Kraftstoffe, abgeschätzt nach ⁹⁰.

Kraftstoff	Heizwert [MJ/kg]
Diesel	43.00
Mikroemulsion 7.5 Gew.% H ₂ O	38.30
Mikroemulsion 15.0 Gew.% H ₂ O	34.52
Mikroemulsion 22.4 Gew.% H ₂ O	30.77

Um einen realistischen Wert für den Verbrauch des energieliefernden Kraftstoffs zu erhalten, wird der korrigierte, um den Heizwert verminderte Wert des spezifischen Kraftstoffverbrauchs nach 2.8 berechnet. In Abbildung 5-6 ist mit den ausgefüllten Symbolen die gesamte Masse des jeweiligen Kraftstoffs und sind mit den leeren Symbolen die um den verminderten unteren Heizwert korrigierten Werte des effektiven spezifischen Verbrauchs in Abhängigkeit vom Lastzustand aufgetragen. Wie man den Diagrammen entnehmen kann, sinkt mit steigendem Wassergehalt der Verbrauch der dem Diesel energieäquivalenten Kraftstoffmenge bei der Verbrennung von Mikroemulsionen bei der tieferen Drehzahl von 1500 min⁻¹.

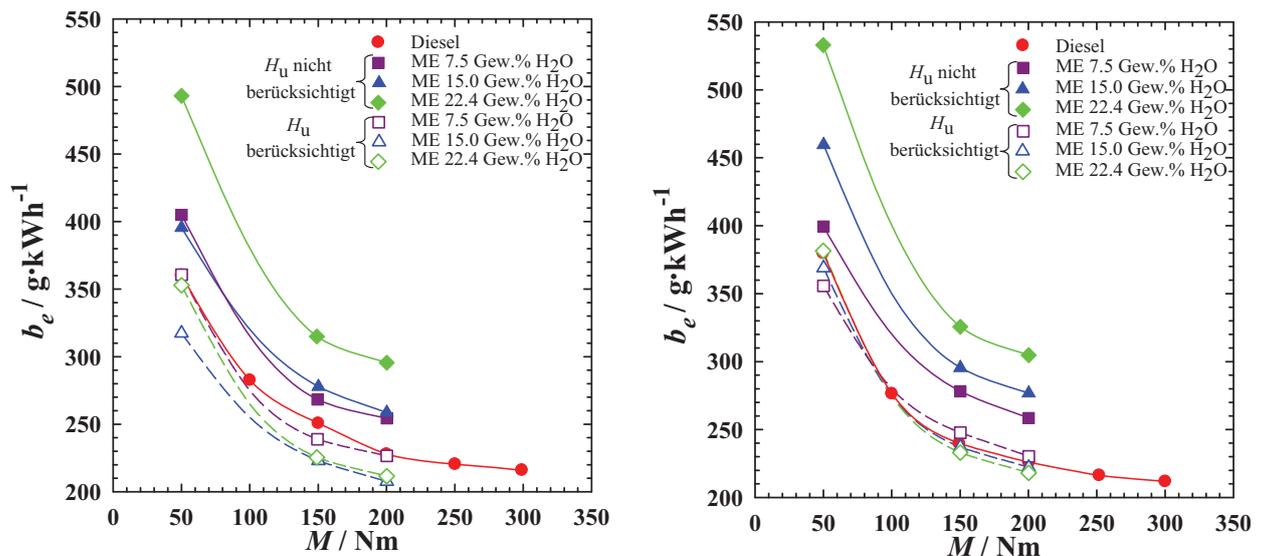


Abbildung 5-6: Die Verbrauchswerte des Kraftstoffs bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min⁻¹ (links) und 1800 min⁻¹ (rechts) in Abhängigkeit vom Lastzustand. Volle Symbole zeigen die gesamte verbrauchte Kraftstoffmenge, und mit den leeren Symbolen ist der korrigierte effektive spezifische Verbrauch unter Berücksichtigung des verminderten unteren Heizwertes wiedergegeben (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

Die Messungen bei der höheren Drehzahl von 1800 min⁻¹ zeigen, dass der spezifischer Verbrauch des Mikroemulsionskraftstoffs dem Diesel äquivalent ist. In beiden Fällen wird durch die Zuführung des Wassers kein Mehrverbrauch festgestellt, sogar eine Einsparung,

⁹⁰ Boie, 1957.

die auch durch die Absenkung der CO_2 -Emissionen bestätigt werden kann. An dem gesamten Ausstoß der kohlenstoffhaltigen Verbrennungsprodukte (CO_2 , CO , HC) kann der Verbrauch des Kraftstoffs abgeschätzt werden. Bei der Betrachtung der CO_2 -, CO - und HC -Werte bei 1500 min^{-1} findet man keine Erhöhung der HC -Emissionen, der Anstieg der CO -Emissionen bei 50 Nm im hundertstel % Bereich hat keine signifikante Auswirkung auf die gesamte Masse des verbrauchten Kohlenstoffs, so kann die Absenkung der CO_2 -Emissionen als eine Einsparung der kohlenstoffhaltigen Kraftstoffmasse interpretiert werden. Anscheinend wird die Energie, die für die Verdampfung des Wassers im Brennraum aufgewendet wird, durch die Arbeit, die der Wasserdampf am Kolben verrichtet ausgeglichen.

Der effektiver Wirkungsgrad wird aus dem auf den Aufwand bezogenen Nutzen ermittelt. In Abbildung 5-7 sind die nach Gleichung 2.10 berechneten Werte des effektiven Wirkungsgrades für die untersuchten Kraftstoffe in Abhängigkeit vom Lastzustand aufgetragen. Die Messungen bei der Drehzahl 1500 min^{-1} zeigen eine signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades des Motors mit Mikroemulsionskraftstoffen mit 15.0 und 22.4 Gew.% Wasser, z.B.: steigt bei einem Drehmoment von 200 Nm der Wirkungsgrad im Mikroemulsionsbetrieb mit 15.0 Gew.% Wasser um 3.6%. Bei der Drehzahl 1800 min^{-1} gleicht der effektive Wirkungsgrad im Betrieb mit der Mikroemulsion dem Wirkungsgrad des Diesel-Betriebs.

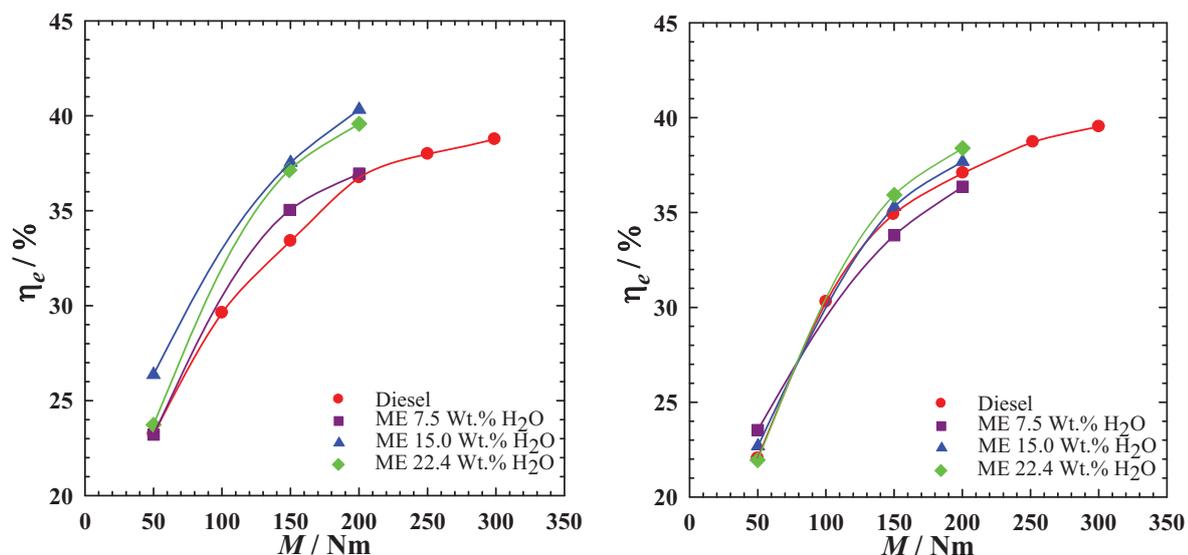


Abbildung 5-7: Effektiver Wirkungsgrad η_e des Motors bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min^{-1} (links) und 1800 min^{-1} (rechts) in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

Besonders interessant ist schon die aus diesen motorischen Untersuchungen mit dem ersten Mikroemulsionssystem ersichtliche nichtlineare Abhängigkeit des Kraftstoffverbrauchs von der Wassermenge und dem Betriebspunkt des Motors. Die Analyse der Schadstoffemissionen und der Verbrauchswerte zeigt, dass allein durch Ersatz des konventionellen Kraftstoffs durch Mikroemulsion die Abgaswerte in allen Lastbereichen deutlich verbessert werden können.

5.1.2 Dynamischer Betrieb, Rollprüfstand

Aus den auf dem Motorprüfstand stationär aufgenommenen Daten folgt eine nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit des Schadstoffausstoßes und des Kraftstoffverbrauchs von der Wassermenge und vom Betriebspunkt des Motors. In Kraftfahrzeugen werden die Motoren unter einem ständigen Lastwechsel betrieben, daher muss die Wassermenge dem jeweiligen Betriebspunkt angepasst werden. Diese punktuelle Anpassung gewährleistet minimale Schadstoffemissionen und günstigen Verbrauch. Um die genaue Zusammensetzung des mikroemulgierten wässrigen Kraftstoffs zu ermitteln, müssen Motorenkennfelder zunächst mit den Mikroemulsionen mit definiertem variierendem Wassergehalt aufgenommen werden. Ist die optimale Wassermenge in jedem Betriebspunkt bekannt, stellt sich die Frage nach einem geeigneten on-board Mischsystem. Das Mischsystem soll entsprechend dem Lastwechsel on demand aus dem Kraftstoff, Tensid und Wasser im richtigen Mischungsverhältnis Mikroemulsion bereitstellen. Das stellt zusätzliche Anforderungen an die Mikroemulsionsformulierung.

Die Auslegung der modernen Dieselmotoren ermöglicht eine sehr effiziente und partikelarme Kraftstoffverbrennung im niederen Lastbereich. Bei hohen Lasten erfolgt eine Zunahme des Partikelausstoßes. Um eine effiziente und saubere Verbrennung des Dieselkraftstoffs in allen Lastbereichen zu gewährleisten kann dem Verbrennungsprozess betriebszustandsabhängig Wasser zugeführt werden. Eine Möglichkeit der stufenlosen Variation der Wassermenge bietet das von Herrn *Günther Kramb* (SKARABÄUS GmbH) entwickelte SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System. Ursprünglich für die on-board Herstellung einer Emulsion gedacht, kann es auch für die Mikroemulsionsherstellung genutzt werden. In Zusammenarbeit mit Herrn *Günther Kramb* und mit freundlicher Unterstützung der Firma PROvendis GmbH wurde ein Fahrzeug mit der Mischeinheit ausgerüstet und eine Testreihe auf dem Rollenprüfstand des TÜV Nord in Essen aufgenommen.

Auf Basis des Systems H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$; $\alpha = 0.80$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 14.95) und entsprechendem γ -Wert $\gamma = 0.11$ wurde ein Konzentrat formuliert, das sich in jedem Mischungsverhältnis mit dem Diesel-Kraftstoff mischt und bei Zugabe von Wasser zu diesem Diesel-Konzentrat Gemisch eine Mikroemulsion ausbildet (Tabelle 4-2).

Tabelle 5-2: Zusammensetzung des mikroemulsionsbildenden Konzentrats auf Basis des Systems: H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$; $\alpha = 0.80$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 14.95) und entsprechendem γ -Wert $\gamma = 0.11$.

Reihenfolge	Substanz	Gew.% (in Konzentrat)	
1	Diesel (6.25%)	23.62	
2	Ölsäure	36.74	
3	NH ₃ (wässr. Lösung)	NH ₃	1.22
		H ₂ O	2.88
		Σ	4.09
4	Lutensol TO 5	20.43	
5	Glycerin	15.12	
	Σ	100.00	

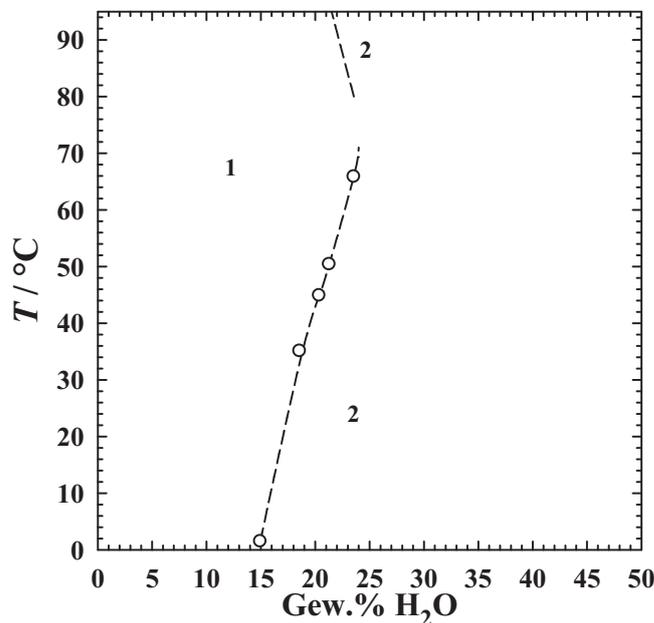


Abbildung 5-8: Phasendiagramm des Systems: H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\psi = 0.16$ (bei $\alpha = 0.80$), $\delta = 0.65$; $\gamma(\text{Start}) = 0.1293$ titriert mit destilliertem Wasser.

Als erstes wurde im Labormaßstab eine Mischung aus Diesel und Konzentrat hergestellt und das temperaturabhängige Phasenverhalten bei Titration mit destilliertem Wasser aufgenommen. Wie aus Abbildung 5-8 ersichtlich, ist das System in der Lage bei der

Betriebstemperatur der Mischanlage von $T \approx 60^\circ\text{C}$, die sich in der motornahen Umgebung befindet, über 20 Gew.% Wasser zu mikroemulgieren. Bei der Betriebstemperatur des Motors $T \approx 85^\circ\text{C}$ ist die Einphasigkeit der Mikroemulsion auch mit höheren Wasseranteilen von bis zu 23 Gew.% gewährleistet.

Bei den Rollprüfstanduntersuchungen beim TÜV Nord in Essen sollte der Einfluss der wasserhaltigen Kraftstoffe auf das Abgasverhalten eines Diesel-PKW's festgestellt werden. Im Einzelnen sollten die Unterschiede zwischen dem kontinuierlichen Betrieb mit einer Wasser-Diesel Mikroemulsion mit einem definierten Wassergehalt, der Wasser-Diesel Mikroemulsion und der Emulsion mit variablem motorbetriebspunktabhängigen Wassergehalt (hergestellt in der on-board Mischeinheit SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System) geklärt werden.

Den Messungen liegen der europäische Fahrzyklus (NEFZ) gemäß Richtlinie 2003/76/EG¹⁴¹ und der so genannte Autobahnzyklus zugrunde. Der europäische Fahrzyklus schließt zwei Phasen ein: einen Stadtfahrzyklus und einen außerstädtischen Fahrzyklus; der Autobahnzyklus soll die Fahrt auf einer BAB simulieren und ist in drei Phasen aufgeteilt, in denen Geschwindigkeiten zwischen ca. 90 km/h und ca. 160 km/h gefahren werden. Neben den limitierten Schadstoffen: Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x), wurde auch CO₂ durch ein Infrarotspektrometer (FTIR) zeitdiskret erfasst, die Partikelmasse wurde gravimetrisch bestimmt. Der Kraftstoffverbrauch im jeweiligen Typ-Prüfzyklus wurde gemäß Richtlinie 80/1268/EWG i.d.F. 2004/3/EG¹⁴² aus den Emissionen der kohlenstoffhaltigen Abgaskomponenten (CO₂, CO und HC) errechnet.

Untersuchungsprogramm, Prüffahrzeug

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden die Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Kraftstoffarten (herkömmlicher Diesel, Wasser-Diesel-Mikroemulsion und Emulsion) und deren Herstellung (vorgemischter mikroemulgierter Kraftstoff und on-board Mischung) an einem modernen Diesel PKW BMW 530D (Common Rail mit Vierventil-Technik; Fahrgestellnummer WBADL81030G049381; Baujahr 2003; Laufleistung 52565 km, Kennz.: SIM-ON 318) mit der eingebauten on-board Mischeinheit SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System durchgeführt. Die Abbildung 5-9 zeigt das Fahrzeug auf dem Prüfstand.

¹⁴²

2004.



Abbildung 5-9: Prüffahrzeug auf dem Rollenprüfstand (TÜV Nord, Essen).

Der prinzipielle Aufbau des im Prüffahrzeug eingebauten SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-Systems mit Schnellanreicherung ist in der Abbildung 5-10 gezeigt. Die Technik beinhaltet einen Wasserzusatztank, einen Dosiergerät (EP 095 3760), in dem die Dosierung sowohl im leistungsabhängigen Volumen als auch im lastabhängigen Wassergehalt hergestellt wird, und einen Emulgiergerät (EP 095 6896). Der Diesel-Kreislauf ist rot und der Emulsionskreislauf – orange eingezeichnet. In dem Emulgiergerät wird der Wasser-Diesel-Kraftstoff mit dem betriebspunktabhängigen Wassergehalt hergestellt und in die Einspritzpumpe geleitet. Um eine schnellere Anreicherung bzw. Abmagerung des Kraftstoffs zu erreichen wurde in den Kreislauf eine Zylindereinheit mit einem Kolbenläufer eingebaut. Durch die Bewegung des Kolbenläufers wird bei einem Abmagerungsprozess der wasserhaltige Kraftstoff aus dem Kreislauf entnommen und das gleiche Volumen des reinen Kraftstoffs in den Kreislauf zurückgegeben. Umgekehrt erfolgt der Anreicherungsprozess. Die Schaltvorgänge von Diesel- in Wasser-Diesel-Betrieb und umgekehrt werden durch elektronische Überwachung der Betriebszustände gesteuert.

Der Lastenkatalog ist auf folgende Kriterien ausgelegt:

- völlige Verhinderung einer Überwässerung (kein Diesel = kein Wasser)
- optimale Dosierung der entsprechenden Volumina
- Prozessoren-gesteuerte Schaltung der Betriebsarten und der lastabhängigen Dosierung der Wasseranteile im Emulsionsbetrieb
- bei Ausfall eines Bauteils der Mischanlage – automatisch reinen Dieselbetrieb
- kein Eingriff in vorhandene Anlagen- oder Fahrzeugtechnik.

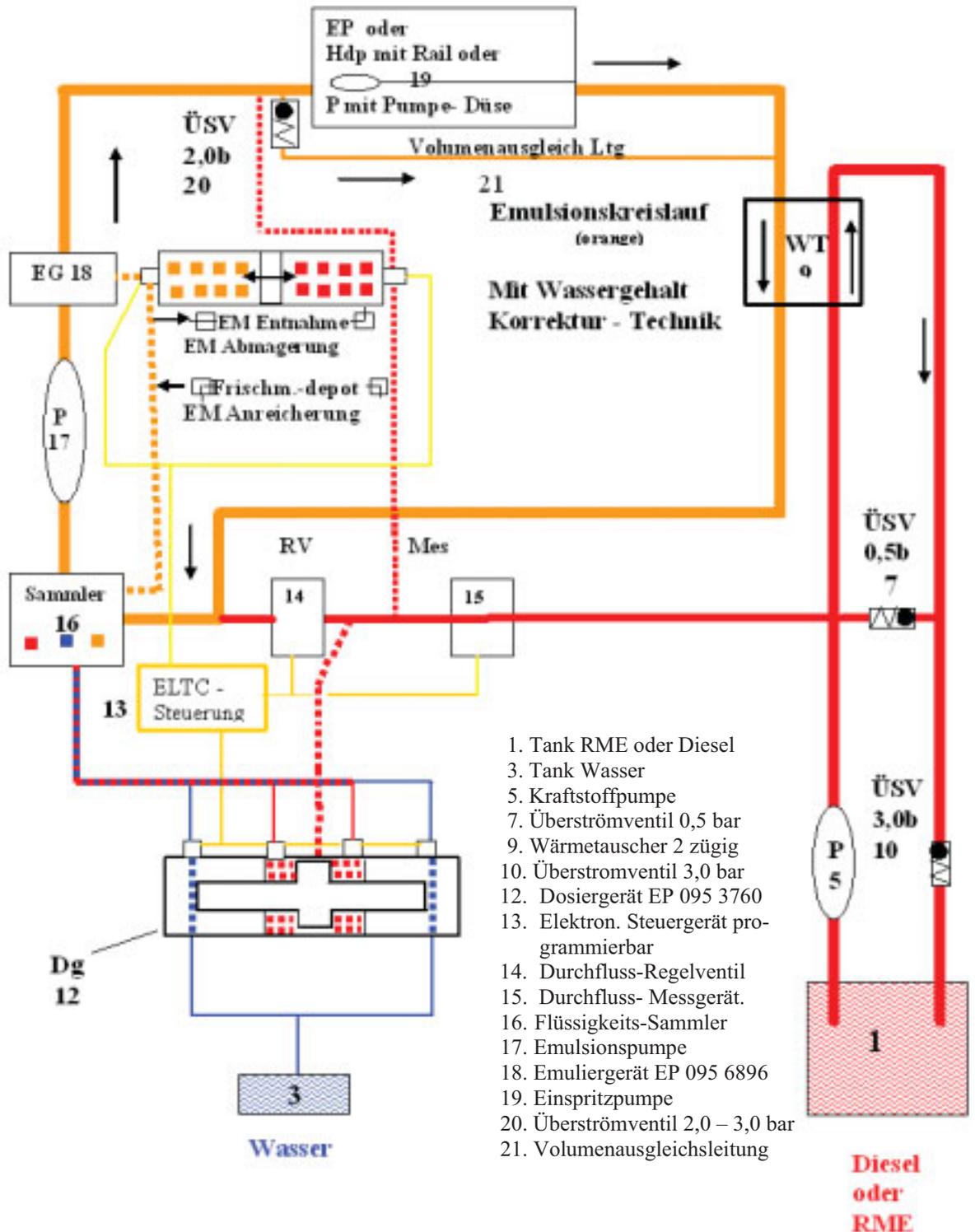


Abbildung 5-10: SKARABÄUS – Emulgiersystem Standard mit Schnellanreicherung.

Der Einbau des Emulgiersystems kann an jedem Fahrzeug-Typ vorgenommen werden und erfordert keine zusätzlichen Veränderungen des Motorraumes, der Zusatzwassertank befindet sich im Kofferraum. Die Abbildung 5-11 zeigt das Prüffahrzeug mit dem eingebauten SKARABÄUS-Kraftstoff-Emulsionssystem.



Abbildung 5-11: Das eingebaute SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-Systems mit Schnellanreicherung (links), Zusatzwassertank (rechts).

Prüfzyklen und Messverfahren

Die Messungen wurden im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) entsprechend der Änderungsrichtlinie 2003/76/EG ¹⁴¹ (Abbildung 5-12) und im Autobahnzyklus (Abbildung 5-13) durchgeführt.

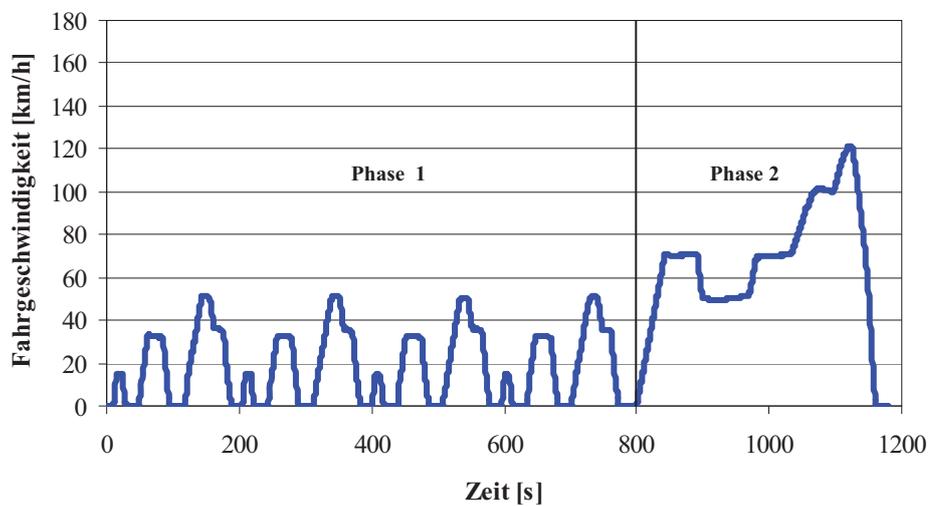


Abbildung 5-12: Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ).

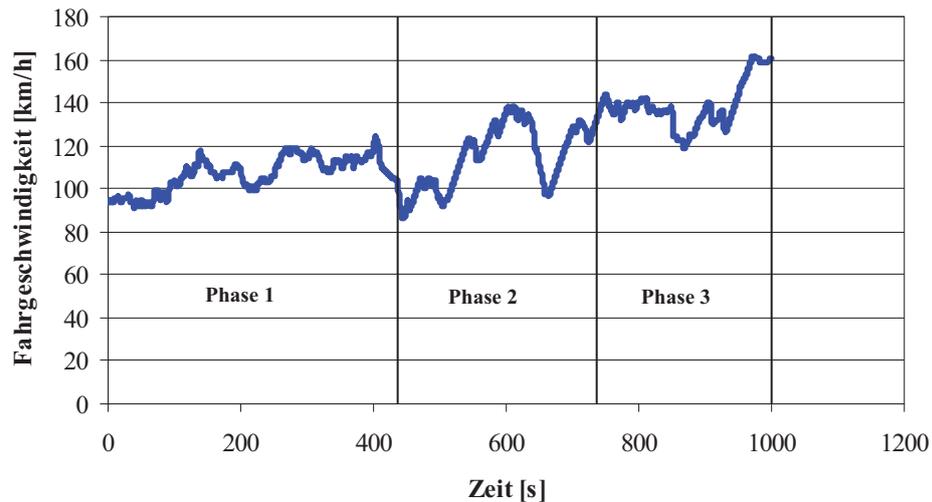


Abbildung 5-13: Autobahnzyklus.

Während der Messungen auf dem Fahrleistungsprüfstand wurden die gesetzlich limitierten Emissionen von Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffen (HC), Stickoxiden (NO_x) und das für die Berechnung des Kraftstoffverbrauchs notwendige Kohlendioxid (CO₂) in Beuteln gesammelt und die Integralwerte ermittelt. Die Partikel wurden während des Fahrzyklus auf den Filtern gesammelt und anschließend die Gesamtmasse gravimetrisch ermittelt. Einige Messungen wurden kontinuierlich im Sekundentakt erfasst (Modalmessung). Die Ergebnisse aus den Beutelmessungen können von den Modalmessungen abweichen, da es sich bei der Beutelmessung um eine einmalige Analyse handelt, bei der abgewartet werden kann bis sich der Wert der Analyse stabilisiert. Da die Analysatoren eine gewisse Ansprech- bzw. Totzeit haben, kommt es bei dynamischen Messungen, wie im Falle der Modalmessungen, gerade bei schlagartigen Veränderungen der Konzentrationen zu Messungenauigkeiten, die sich in einer Abweichung in den Gesamtergebnissen zeigen kann.

Kraftstoffarten

Die wasserhaltigen Kraftstoffe wurden auf Basis von Diesel-Kraftstoff der Firma Shell hergestellt. Die Vergleichsmessungen wurden mit Diesel-Kraftstoff der Firma Shell und mit Diesel-Kraftstoff der Firma Haltermann, bei dem es sich um Zertifizierungs-Kraftstoff handelt, der nach den Spezifikationen der Richtlinie 70/220/EG¹¹¹ zugelassen ist, durchgeführt. Die Tenside, die zur Herstellung der Mischungen benutzt wurden, werden aus pflanzlichen Ölen hergestellt und gelten somit bei der motorischen Verbrennung als

¹¹¹ 2004.

CO₂-neutral. Die biogenen Kraftstoffkomponenten geben bei der Verbrennung weitestgehend nur soviel CO₂ ab, wie die Pflanze während des Wachstums aufgenommen hat (geschlossener CO₂-Kreislauf).

Außerdem muss bei der Betrachtung des Verbrauchs der untere Heizwert des Kraftstoffs berücksichtigt werden, der hier nach *W. Boie*⁹⁰ abgeschätzt wurde. Für die Messungen mit wasserhaltigen Kraftstoffen wurden folgende Mischungen hergestellt:

Tabelle 5-3: Zusammensetzung der Mikroemulsion mit definiertem Wassergehalt.

Komponente	Gew. %	H _u [MJ/kg]	H _u (ges.) [MJ/kg]
Diesel	71.20	43.00	34.52
Konzentrat I	13.85	30.88	
Wasser	14.95	-2.50	

Tabelle 5-4: Zusammensetzung des Diesel-Konzentrat Gemisches für die on-board Mikroemulsionsherstellung mit lastabhängigem Wassergehalt.

Komponente	Gew. %	H _u [MJ/kg]	H _u (ges.) [MJ/kg]
Diesel	83.19	43.00	40.75
Konzentrat I	16.18	30.88	
Wasser	0.63	-2.50	

Tabelle 5-5: Zusammensetzung des Diesel-Konzentrat Gemisches für die on-board Emulsionsherstellung mit lastabhängigem Wassergehalt.

Komponente	Gew. %	H _u [MJ/kg]	H _u (ges.) [MJ/kg]
Diesel	98.94	43.00	42.86
Konzentrat I	1.02	30.88	
Wasser	0.04	-2.50	

Der Unterschied zwischen Mikroemulsion und Emulsion liegt in der Beschaffenheit der Mikrostruktur und der thermodynamischen Stabilität. Die Emulsionen bestehen aus polydispers in Öl verteilten Wassertröpfchen mit einem in µm-Bereich liegenden Durchmesser. Die Herstellung der Emulsion erfordert einen hohen Energieaufwand

⁹⁰ Boie, 1957.

(Scherkraft). Eine Emulsion ist kinetisch stabilisiert und trennt sich mit der Zeit in eine wässrige und eine ölige Phase. Die Strukturgrößen der Mikroemulsionen liegen im nm-Bereich mit einer monodispersen Größenverteilung, die Bildung erfolgt spontan aufgrund der Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Diesel durch Zugabe von speziell ausgewählten Tensiden¹⁸. Die in den durchgeführten Tests verwendete Mikroemulsion ist thermodynamisch stabil in einem Temperaturbereich von 0°C bis 95°C, es erfolgt also keine Phasentrennung (Abbildung 3-19).

Bei den Tests mit den Kraftstoffen definierter Zusammensetzung (Diesel, Mikroemulsion mit 14.95% Wasser) wurde das SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System abgeschaltet, bei den Tests mit variabler Wasserbeimischung wurde die Diesel+Konzentrat Komponente in den regulären Kraftstofftank gegeben und destilliertes Wasser aus einem separaten Tank zugeführt. Die gesamte, während des Tests verbrauchte Menge an Wasser, wurde aus der Massendifferenz des Wasserbehälters vor und nach dem Test errechnet. Das SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System wurde so eingestellt, dass der Motor beim Anfahren nur mit reinem Kraftstoff (Diesel+Konzentrat), im niedrigen Lastbereich mit nur 5% Wasser bis hin zu 20 % Wasser bei höheren Lasten betrieben wurde, der maximale Lastbereich kann allerdings nur im Autobahntest annähernd erreicht werden.

So wurden im NEFZ-Test 0.715 kg Diesel+Konzentrat und 0.046 kg Wasser verbraucht, was einen Durchschnittswert von 6.0% Wasser auf die Kraftstoffmenge ergibt. In dem Autobahntest wurden 1.783 kg Diesel+Konzentrat und 0.301 kg Wasser verbraucht, was einen Durchschnittswert von 14.5% Wasser auf die Kraftstoffmenge ergibt.

Ergebnisse, NEFZ-Tests

Im Folgenden werden die wichtigsten Messungen, die einen Aufschluss über die Unterschiede im Betrieb mit mikroemulgierten und emulgierten Kraftstoffen und deren Herstellung erlauben, diskutiert. Ein vollständiger Bericht mit der Auflistung der einzelnen Abgas-Messungen und den Ergebnissen befindet sich im Anhang (Kapitel 8.6).

In dem für die Prüfung des Abgasverhaltens der PKW's vorgeschriebenen NEFZ-Test wird der Motor in relativ niedrigen Lastbereichen prinzipiell schon sehr effizient und

¹⁸ Kahlweit, Strey, Haase and Firman, 1988.

schadstoffarm betrieben. Der Einsatz eines wasserhaltigen Kraftstoffs erlaubt es, wie in den vorgestellten Messungen gezeigt wird, die Ruß-Emissionen um bis zu 70% abzusenken. Bei der Analyse der prozentualen Abweichungen der Abgaswerte im Betrieb mit wasserhaltigen Kraftstoffen im Vergleich zu den Messungen mit Shell-Diesel, die in der Tabelle 5-6 zusammengefasst sind, konnte sowohl bei der Mikroemulsion mit einem Wassergehalt von 14.95% als auch bei der variablen betriebspunktabhängigen Wasserzugabe unter Bildung einer Mikroemulsion und der Emulsion eine eindeutige Reduktion der Partikelmasse festgestellt werden. Die Reduktion der Partikelmasse erreichte ein Maximum bei Verwendung der on-board hergestellten Mikroemulsion mit lastabhängigem Wassergehalt. Im Niederlastbereich wird der Motor in diesem Fall mit der Diesel-Konzentrat Mischung betrieben, die schon aufgrund des höheren Sauerstoffmassenanteils rußmindernd wirkt. Erst bei hohen Lasten wird Wasser dem Kraftstoff beigemischt und durch vermehrte OH-Radikalbildung und damit verbesserte Oxidation wird auch hier der Aufbau der Ruß-Teilchen verhindert. Allerdings wird mit verbessertem Ablauf der Oxidationsprozesse auch die Verbrennungstemperatur angehoben, so dass keine Reduktion des thermischen NO über die schon durch Abgasrückführung erreichte Reduktion hinaus, erfolgt. Die Menge der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (HC) ist bei der Mikroemulsion mit festem Wassergehalt am größten, was auf eine unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs aufgrund des zu hohen Wassergehalts bei kleinen Lasten hindeutet. Beim Vergleich der prozentualen HC-Abweichungen beim Verbrennen der on-board gemischten Mikroemulsion und der Emulsion zeigt die Mikroemulsion einen um ca. 40% niedrigeren Wert. Die Emulsion setzt am effektivsten die Menge der Stickoxide herab aufgrund der größeren Wasserdomänen (μm -Bereich), die beim explosionsartigen Verdampfen die Verbrennungstemperatur im Motorraum partial absenken, aber auch eine erhöhte Menge der unverbrannten Kohlenwasserstoffe aufgrund der Flammenlöschung hervorrufen. Damit konnte ein signifikanter Einfluss der Größe der Wasserdomänen im Kraftstoff auf die innermotorische Verbrennung festgestellt werden.

Bei der Betrachtung des CO_2 -Ausstoßes muss die prozentuale Masse an biogenen Substanzen berücksichtigt werden, die als CO_2 -neutral gelten, d.h. die Menge an CO_2 , die beim Verbrennen frei wird, entspricht der, die beim Wachstum der Pflanze verbraucht wird. Unter Berücksichtigung dieser Bilanz sind eine Einsparung an fossilen Brennstoffen und eine gleichzeitige Absenkung des CO_2 -Ausstoßes bei der Mikroemulsion um bis zu ca. 15% festzustellen.

Tabelle 5-6: Prozentuale Abweichung der Abgasemissionen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis).

NEFZ-Test (Warmstart)	HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]	CO ₂ – Anteil CO ₂ -neutraler Komponenten [g/km]
Mikroemulsion (ME)	353.5%	-0.9%	9.0%	1.7%	-69.5%	1.7%	-14.5%
Mikroemulsion (ME) on-board	171.8%	5.4%	-33.5%	2.9%	-73.4%	2.9%	-13.3%
Emulsion(E) on-board	214.1%	-16.8%	-14.9%	2.1%	-60.6%	2.1%	1.1%

Die Auftragung der Messwerte der gesetzlich limitierten Schadstoffe in g/km in Abhängigkeit von der verwendeten Kraftstoffart in Abbildung 5-14 veranschaulicht die Messergebnisse.

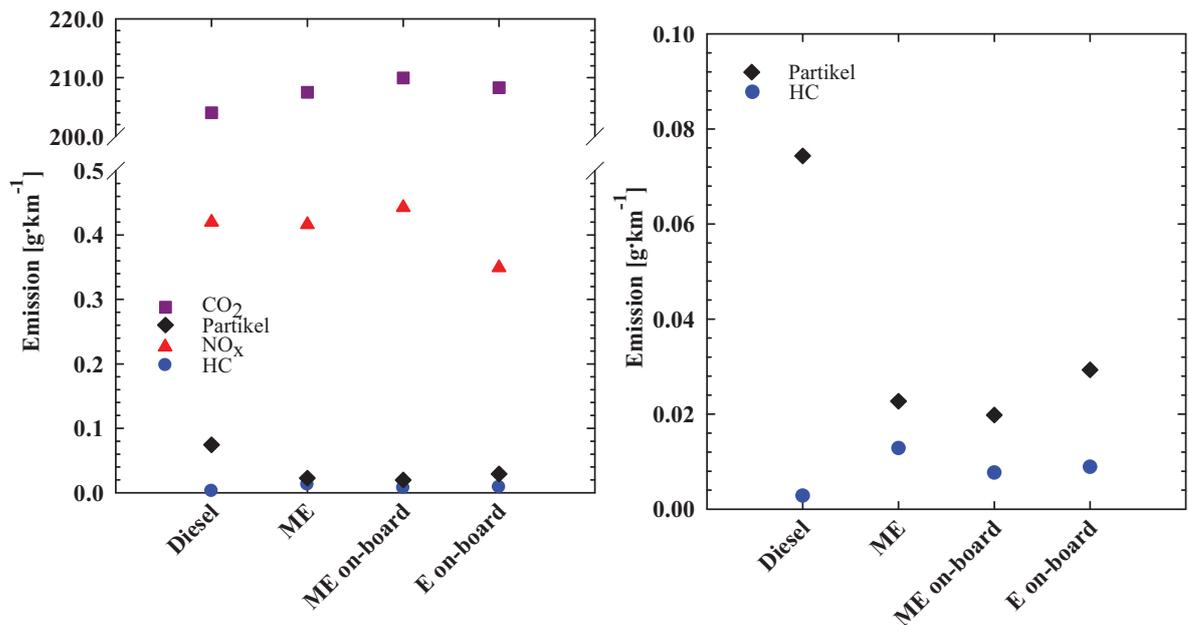


Abbildung 5-14: Emissionen der gesetzlich limitierten Abgasschadstoffe über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel. (Links: CO₂-, Partikel-, NO_x-, HC-Emissionen; rechts: Partikel-, HC-Emissionen vergrößerte y-Achse).

Die Modalwerte zeigen einen zeitdiskreten Verlauf der Emissionen über den Fahrzyklus. Dadurch wird es möglich, die einzelnen Phasen des Fahrzyklus zu bewerten. Gerade während der Startphase des Motors, der Beschleunigungsphasen und bei höherer Geschwindigkeit und damit höheren Lasten werden Anstiege der Schadstoffe im Abgas erkennbar. Die durch den Gesetzgeber limitierten Schadstoffe beschränken sich auf

Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikel. Partikel werden auf Filterplättchen gesammelt und gewogen und können nicht zeitdiskret erfasst werden. Die Abbildung 5-15 zeigt den Verlauf der CO₂-Emissionen im NEFZ-Zyklus beim Betrieb mit Shell-Diesel und der Mikroemulsion (14.95% Wasser). Der gesamte Verlauf der beiden Kurven in Phasen konstanter Geschwindigkeiten und geringen Beschleunigungen ist nahezu identisch, bis auf die Phasen intensiverer Beschleunigungen (Spitzenwerte als Beispiel rot umrandet), in denen die Spitzenwerte bei dem Betrieb des Fahrzeugs mit der Mikroemulsion wesentlich niedriger als beim Diesel ausfallen.

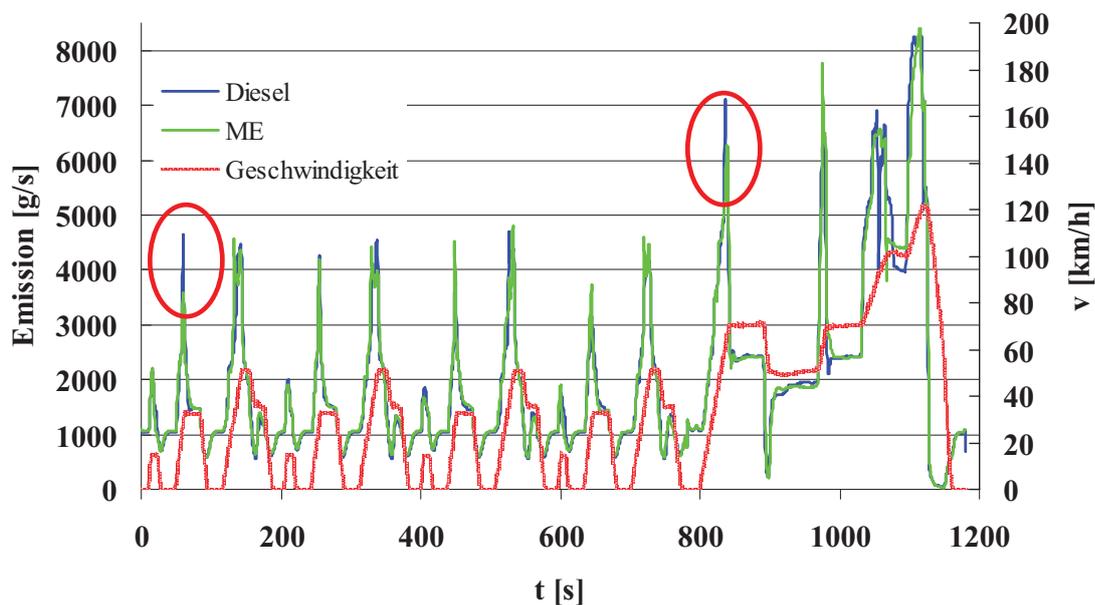


Abbildung 5-15: Modalverlauf des CO₂-Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im Betrieb mit Diesel und mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser).

Der Verlauf der Konzentrationen des HC-Ausstoßes (Abbildung 5-16) zeigt, dass besonderes bei niedrigeren Geschwindigkeiten und somit kleineren Lasten in den Beschleunigungsphasen eindeutig mehr unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Betrieb mit der Mikroemulsion emittiert werden, als im Betrieb mit reinem Diesel. In den Phasen höherer Geschwindigkeiten reduziert sich der HC-Ausstoß beim Verbrennen der Mikroemulsion bis auf die Werte des reinen Diesels und tiefer. Daraus kann man schließen, dass ein Wasseranteil von 14.95% nicht für alle Fahrphasen, bzw. nicht für alle Betriebspunkte des Motors geeignet ist.

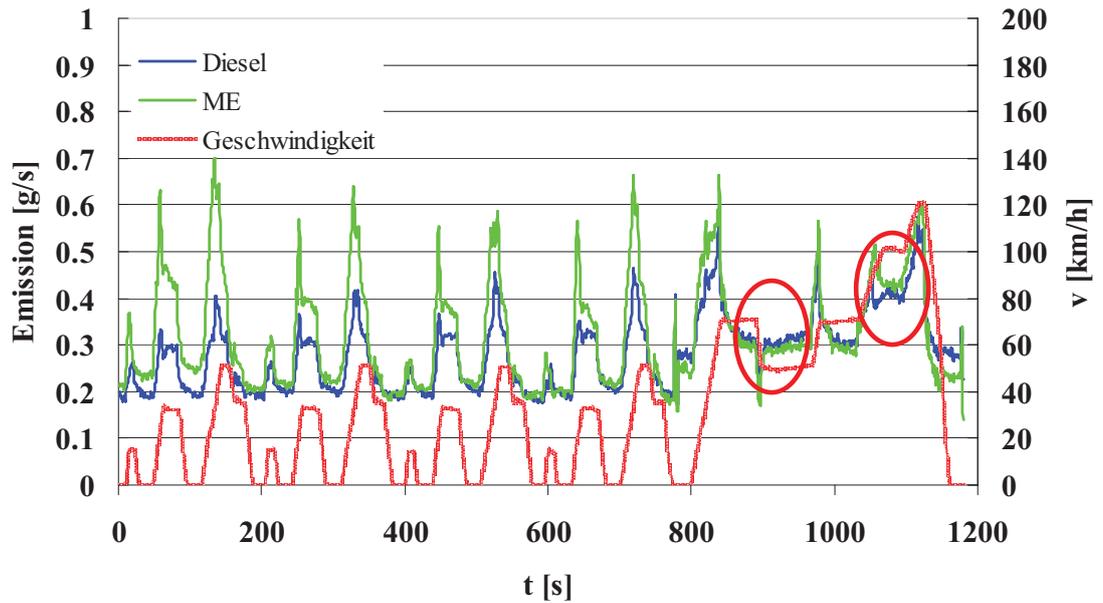


Abbildung 5-16: Modalverlauf des HC-Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im Betrieb mit Diesel und mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser).

Der modale Verlauf des Ausstoßes der Stickoxide (Abbildung 5-17) zeigt eine leichte Absenkung der NO_x -Werte im Betrieb mit der Mikroemulsion in den Konstantfahrphasen und eine geringfügige Erhöhung bei längeren Beschleunigungsphasen. Während der Phase mit der höchsten Geschwindigkeit (120 km/h, rot umrandet) sinkt der NO_x -Ausstoß deutlich.

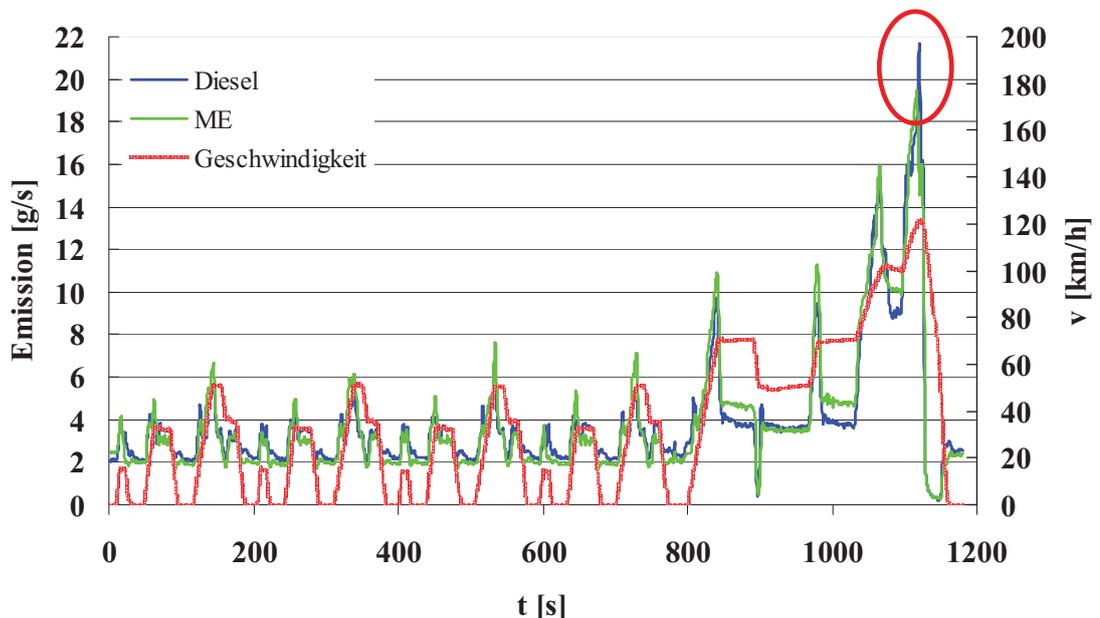


Abbildung 5-17: Modalverlauf des NO_x -Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im Betrieb mit Diesel und mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser).

Autobahntest

In den nachfolgenden Autobahntests konnte das Abgasverhalten des Fahrzeugs unter den Bedingungen geprüft werden, die in den gesetzlich vorgeschriebenen Tests (NEFZ) nicht berücksichtigt werden. Es wurde eine durchschnittliche Autobahnfahrt mit Geschwindigkeiten von bis zu 160 km/h simuliert.

Aus den Messwerten der jeweiligen Abgasschadstoffkomponente beim Betrieb mit dem mikroemulgierten Kraftstoff mit einem definierten Wassergehalt von 14.95 Gew.% bzw. on-board Herstellung eines mikroemulgierten bzw. emulgierten Kraftstoffs in der SKARABÄUS Emulgiereinheit und dem Betrieb mit reinem Diesel, wurde die prozentuale Abweichung über den Autobahn-Zyklus berechnet, die Ergebnisse sind in der Tabelle 5-7 zusammengefasst. Die kompletten Messwerte befinden sich im Anhang, Tabelle 8-22.

Tabelle 5-7: Prozentuale Abweichung der Abgasemissionen über den Autobahntest mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis).

Autobahntest	HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]	CO ₂ – Anteil CO ₂ -neutraler Komponenten [g/km]
Mikroemulsion (ME)	233.3%	-4.5%	-100.0%	0.2%	-77.7%	0.1%	-16.1%
Mikroemulsion (ME) on-board	555.6%	-0.1%	-72.9%	0.6%	-65.0%	0.6%	-15.6%
Emulsion (E) on-board	6777.8%	-16.6%	-14.9%	0.4%	-69.8%	0.5%	-0.5%

Die Analyse der prozentualen Abweichungen der Abgaswerte im Vergleich zu den Messungen mit Shell-Diesel zeigt den Mikroemulsionskraftstoff mit einem definierten Wasseranteil von 14.95% als die Kraftstoffalternative mit der größten Absenkung der Partikelmasse, um ca. 80%, einer geringfügigen Steigerung der Menge der unverbrannten Kohlenwasserstoffe, einer gleichzeitigen Reduktion der Stickoxide um ca. 5% und der geringsten Erhöhung des CO₂-Ausstoßes und des Verbrauchs. Im Betrieb mit der on-board hergestellten Mikroemulsion mit betriebspunktabhängiger Wasserzugabe steigen die HC-Emissionswerte, die Verminderung der Partikelmasse liegt bei 65%. Die gesamte, über die SKARABÄUS-Mischeinheit zugegebene, Wassermenge erreicht mit 14.5 Gew.% fast den Wert des Mikroemulsionskraftstoffs, wird aber vermutlich nicht optimal dosiert. Bei dem Motorbetrieb mit der on-board hergestellten Emulsion werden ca. 70%-ige

Partikelmasseminderung und ca. 17%-ige NO_x -Reduktion erreicht. Die Masse der unverbrannten Kohlenwasserstoffe steigt im Vergleich zum reinen Diesel-Betrieb um das 70-fache an. Hier bestätigt sich die Vermutung der Auswirkung der Größe von Wassertröpfchen im Kraftstoff auf die Verbrennung. Es werden positive Ergebnisse bei der Absenkung der Stickoxidemissionen erreicht, aber ein drastischen Anstieg der Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe verzeichnet.

Zur Veranschaulichung der Messergebnisse wurden die Messwerte der gesetzlich limitierten Schadstoffe in g/km in Abhängigkeit von der verwendeten Kraftstoffart in Abbildung 5-18 aufgetragen.

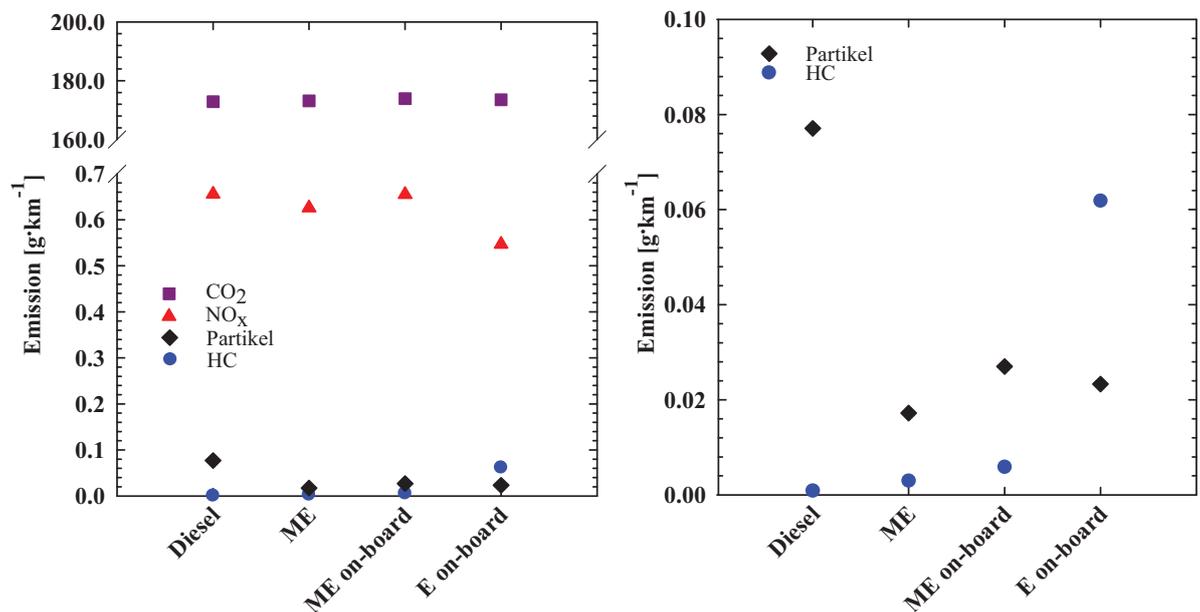


Abbildung 5-18: Emissionen der gesetzlich limitierten Abgasschadstoffe über den Autobahntest mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14,95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel. (Links: CO_2 -, Partikel-, NO_x -, HC-Emissionen; rechts: Partikel-, HC-Emissionen vergrößerte y-Achse).

Die durchgeführten Messungen haben bestätigt, dass durch den Einsatz der wasserhaltigen Kraftstoffe eine Minderung der Partikelmasse im Abgas eines Diesel-Pkws um bis zu 80% erreicht werden kann.

Die effizienteste Absenkung der Partikelmasse im NEFZ-Test wurde beim Einsatz der Mikroemulsion als Kraftstoff erreicht. Die bei der Herstellung des Mikroemulsionskraftstoffs eingesetzten biogenen Komponenten ermöglichen eine bis zu 16%-ige Reduktion des CO_2 -Ausstoßes und tragen insgesamt zur Nachhaltigkeit bei. Der gesamte Kraftstoffverbrauch unabhängig von der eingesetzten Wassermenge, gleicht dem des reinen Diesels. Die genaue Berechnung liefert eine Einsparung der fossilen Energieträger um bis zu 16%. Trotz der deutlichen Minderung des Brennwertes des

wasserhaltigen Kraftstoffs von 5% bei der Diesel+Konzentrat Mischung ($H_u = 40.75$ MJ/kg) bis hin zu 22% bei der Mikroemulsion ($H_u = 33.54$ MJ/kg), die bei hohen Lasten vom SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System hergestellt wird und 20% Wasser enthält, erfolgt kein Anstieg des brutto Verbrauchs des energieliefernden Kraftstoffs. Außerdem bietet der Betrieb des Diesel-Fahrzeugs mit dem on-board SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System, das durch eine lastabhängige Dosierung des Wassers eine auf den Betriebspunkt des Motors abgestimmte Wasser-Kraftstoff-Mischung herstellt, einige Vorteile. Das System ermöglicht die Absenkung der Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe beim Fahren im Niederlastbereich durch das Variieren der dem Kraftstoff zugegebenen Wassermenge.

Es konnte ein eindeutiger Unterschied im Abgasverhalten des Fahrzeugs zwischen dem Mikroemulsions- und dem Emulsionskraftstoff festgestellt werden. Die Minderung der Partikelmasse fällt bei der Verwendung der Emulsion geringer aus, es erfolgt eine ca.16%-tige Reduktion des NO_x -Ausstoßes und der Anstieg der Masse der unverbrannten Kohlenwasserstoffe um das 70-fache bei dem Autobahntest. Die Mikroemulsion bewirkt zwar keine deutliche Absenkung der NO_x -Emissionen, aber der Anstieg der Masse der unverbrannten Kohlenwasserstoffe überschreitet den Wert des reinen Diesels maximal um das 5-fache beim Autobahntest. Die geringer ausfallende Menge der HC-Emissionen, ca. 5%-tige Absenkung des NO_x -Ausstoßes und eine ca. 80%-tige Minderung der Partikelmasse spricht für die Verwendung der definierten Mikroemulsion mit 14.95% Wasser beim Betrieb des Motors im hohen Lastbereich (Autobahntest).

5.2 System H_2O /Ethanol – Diesel – NH_4Oleat /Ölsäure/TEGO[®] SMO V

Das erste System mit biogenen tensidischen und gefrierpunktniedrigenden Komponenten H_2O /Ethanol –Diesel (Aral) – NH_4Oleat /Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V, mit $\psi = 0.36$; $\delta = 0,67$; $\alpha = 0.70/0.80/0.90$ ($\hat{=}$ Gew.% H_2O 15.8/10.8/5.4) und entsprechenden γ -Werten $\gamma = 0.175/0.16/0.16$ wurde an der Fakultät für Maschinenbau Universität Karlsruhe (TH) im Arbeitskreis *Prof. Dr.-Ing. U. Spicher* in einer Reihe motorischer, optischer und numerischer Untersuchungen erforscht¹⁴³.

¹⁴³

Eckert, 2008.

5.2.1 Kraftstoffparameter

Für die Simulation der Strahlausbreitung und Verdampfung der verschiedenen zusammengesetzten Wasser-Diesel Mikroemulsionen wurden einige physikalisch-chemische Parameter wie Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der Mikroemulsionen in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt.

In Abbildung 5-19 ist die temperaturabhängige Dichte der untersuchten Kraftstoffe aufgetragen. Wie erwartet, steigt die Dichte der Mikroemulsionen mit zunehmendem Wassergehalt an. Die Änderung der Dichte mit der Temperatur wird durch den isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizient α beschrieben, das Volumen der Flüssigkeit vergrößert sich mit steigender Temperatur und es folgt eine Abnahme der dem Volumen umgekehrt proportionalen Dichte.

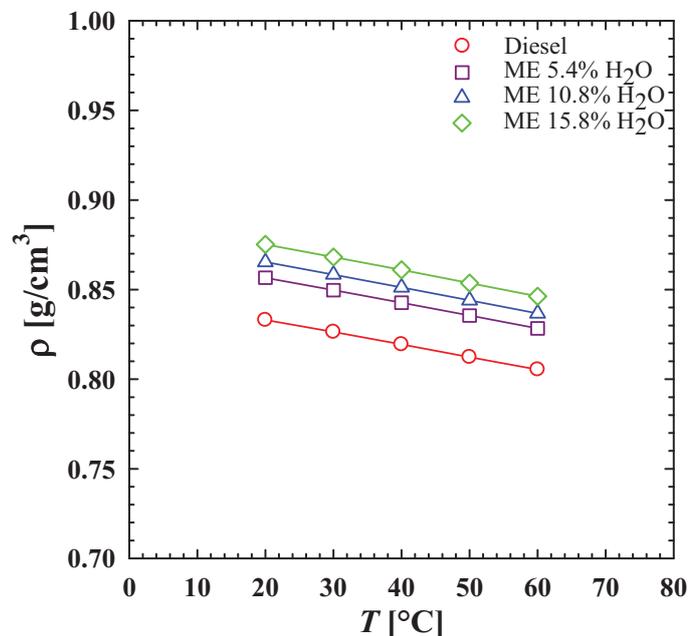


Abbildung 5-19: Dichte des Diesekraftstoffs und der Mikroemulsionskraftstoffe auf Basis des Systems: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V, mit $\psi = 0.36$; $\delta = 0.67$; $\alpha = 0.70/0.80/0.90$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 15.8/10.8/5.4) und entsprechenden γ -Werten $\gamma = 0.175/0.16/0.16$ in Abhängigkeit von der steigenden Temperatur.

Mit einem Kugelfallviskosimeter wurde die dynamische Viskosität der Kraftstoffe bei variierender Temperatur bestimmt. Mit Hilfe der Dichte wurden die Werte der kinematischen Viskosität berechnet ($\gamma = \eta/\rho$), die das Strömungsverhalten unter Einfluss von Massenträgheit und Schwerkraft beschreibt und z.B. für die Berechnung von Rohrströmungen benötigt wird. Diese Werte konnten mit dem Viskositäts-Temperatur Bereich der herkömmlichen Diesekraftstoffe verglichen werden (Abbildung 5-20). Während die Diesel-Viskositätskennlinie sich im zulässigen Bereich befindet, überschreiten die Viskositätswerte der mikroemulgierten Kraftstoffe die maximale Grenze.

Bei bisherigen motorischen Untersuchungen haben sich die erhöhten Viskositätswerte als unproblematisch erwiesen. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird mit steigendem Wasseranteil ausgeprägter, so dass besonders bei tiefen Temperaturen die größte Differenz zu den Diesel-Werten vorliegt. Das kann einerseits mit höherer Viskosität der tensidischen Bestandteile der Mikroemulsion bei tieferen Temperaturwerten erklärt werden, andererseits mit der temperatur- und zusammensetzungsabhängigen Änderung der Größe und der Beschaffenheit der Mikrostruktur von Mikroemulsionskraftstoffen. Mit steigender Temperatur werden die vorliegenden Mikroemulsionsstrukturen kleiner (vgl. die Ergebnisse der Neutronenstreuuntersuchungen in Kapitel 4.2), was zu Minderung des Reibungskoeffizienten zwischen den fluiden Teilchen und der Viskosität führt.

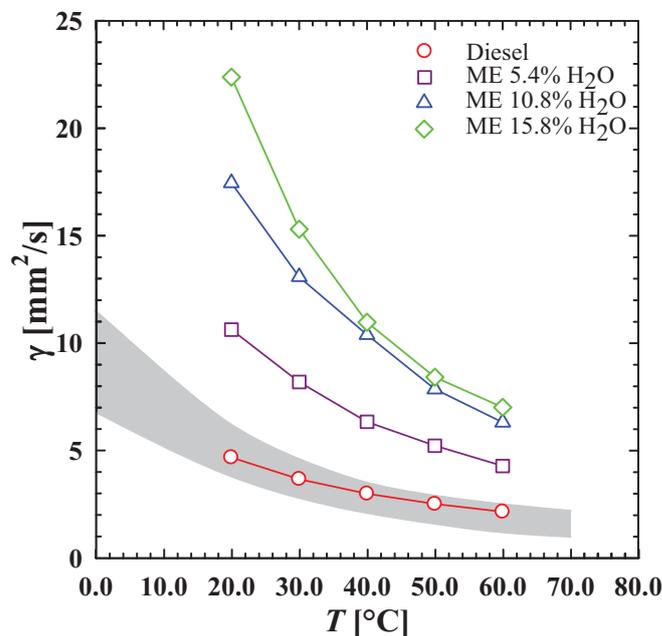


Abbildung 5-20: Kinematische Viskosität des Dieselkraftstoffs und der Mikroemulsionskraftstoffe auf Basis des Systems: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V, mit $\psi = 0.36$; $\delta = 0.67$; $\alpha = 0.70/0.80/0.90$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 15.8/10.8/5.4) und entsprechenden γ -Werten $\gamma = 0.175/0.16/0.16$ in Abhängigkeit von der steigenden Temperatur. Grau unterlegt ist der Viskositäts-Temperatur Bereich der herkömmlichen Kraftstoffe⁵.

Die Kenntnis der Oberflächenspannung des Kraftstoffs ist für die Abschätzung der Spraycharakteristik des Kraftstoffstrahls interessant. Die Zerstäubungsvorgänge direkt im Düsenbereich werden als Primärzerfall und die weiter strahlabwärts ablaufenden Phänomene als Sekundärzerfall bezeichnet. Der Sekundärzerfall wird durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten bei der Dieseleinspritzung begünstigt. Durch die hohe Relativgeschwindigkeit der Tropfen zur Umgebung entsteht eine asymmetrische Druckverteilung am Tropfen mit einer daraus resultierenden Verformung und einem

⁵

Basshuysen and Schäfer, 2002.

Aufbrechen des Tropfens. Charakteristisch für den Sekundärzerfall ist die Weber-Zahl, die das Verhältnis der aerodynamischen Kräfte zu den Oberflächenspannungskräften wiedergibt und der Oberflächenspannung umgekehrt proportional ist (vgl. Kapitel 2.2.4). Abhängig von der Weberzahl werden verschiedene Zerfallsprozesse durchlaufen, wobei bei der Dieseleinspritzung hauptsächlich Zerfallsprozesse bei hohen Weberzahlen dominant sind (Abbildung 5-21).

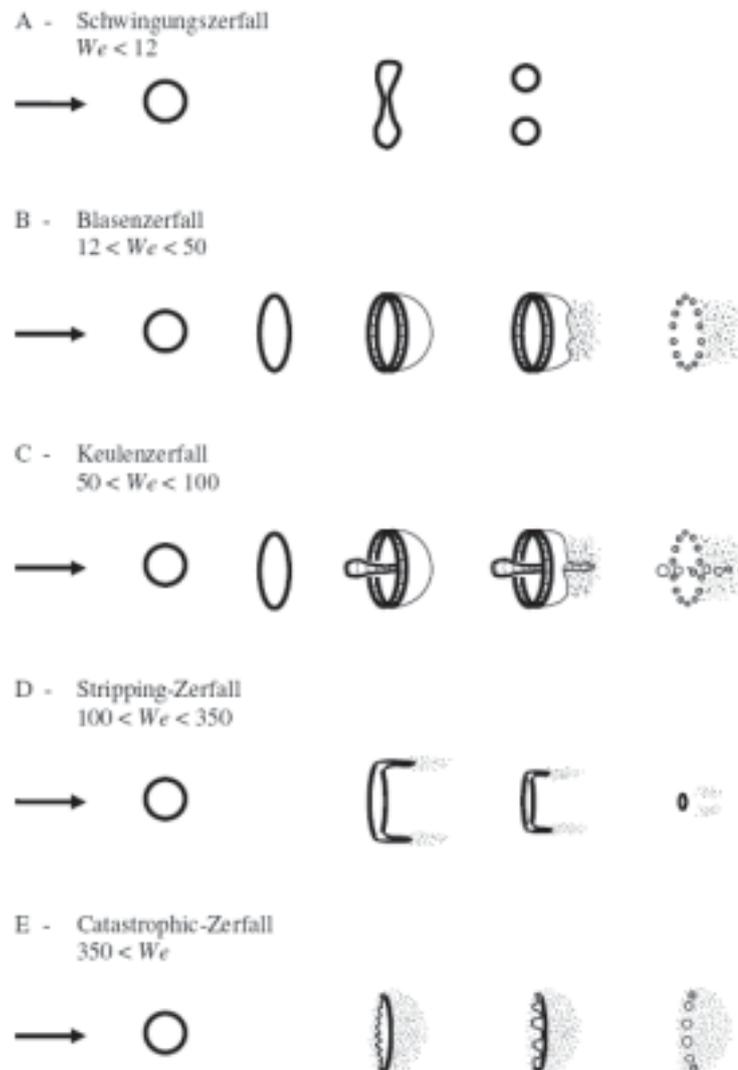


Abbildung 5-21: Sekundärzerfallsmechanismen ¹⁴⁴.

In der Abbildung 5-22 sind die Werte der Oberflächenspannung (bestimmt mit dem Ringtensiometer K10ST der Firma Krüss) in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Oberflächenspannung mikroemulgierter Kraftstoffe liegt unabhängig von der Messtemperatur unter der des Dieselkraftstoffs und ist vom Wasseranteil in der Mikroemulsion annähernd unabhängig. Dies bedeutet, dass die Weber-Zahl des Mikroemulsionskraftstoffs aufgrund der kleineren Oberflächenspannung einen relativ zum

¹⁴⁴ Pilch and Erdmann, 1987.

Dieselmotorkraftstoff höheren Wert aufweist und daraus resultieren kleinere Tröpfchendurchmesser beim sekundären Zerfallsmechanismus.

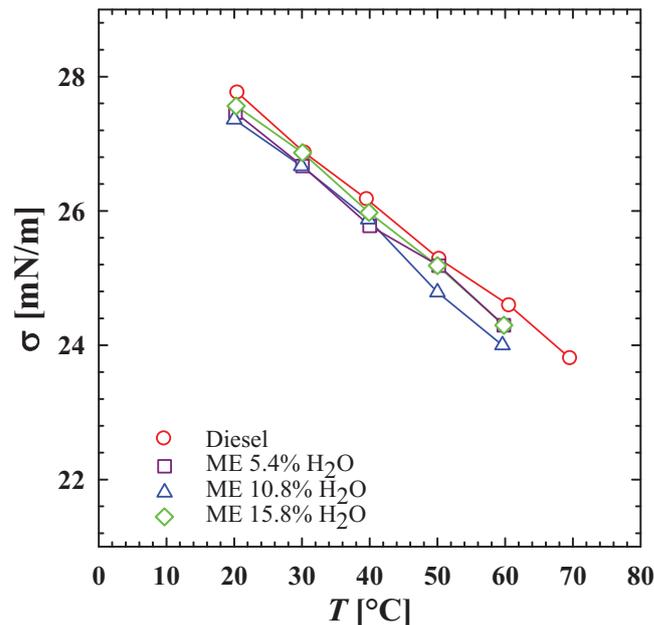


Abbildung 5-22: Oberflächenspannung des Dieselmotorkraftstoffs und der Mikroemulsionskraftstoffe auf Basis des Systems: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V, mit $\psi = 0.36$; $\delta = 0.67$; $\alpha = 0.70/0.80/0.90$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 15.8/10.8/5.4) und entsprechenden γ -Werten $\gamma = 0.175/0.16/0.16$ in Abhängigkeit von der steigenden Temperatur.

Die Simulation des Strahlzerfalls basierte insgesamt auf der ‘‘Blob Methode’’¹⁴⁵, wobei der sekundäre Zerfallsmechanismus unter Verwendung des Kelvin-Helmholz Modell und des Rayleigh-Taylor Modell¹⁴⁶ beschrieben wurde. Die Einzelheiten und detaillierte Ergebnisse werden in der Dissertation von *Peter Eckert*¹⁴³ aufgeführt. Interessant waren die Differenzen bei der Betrachtung der Änderung der Zusammensetzung und Regression der Oberfläche der Emulsion- und Mikroemulsions-Tröpfchen bei Brennumgebungen. Während für die Emulsions-Tröpfchen Mikroexplosionen aufgrund der schlagartigen Verdampfung des Wassers angenommen und bestätigt wurden¹⁵, verdampft das Wasser in Mikroemulsionströpfchen ohne Mikroexplosionen zu verursachen. Das Auftreten der Mikroexplosionen hängt nur vom Radius der Tröpfchen ab. Der Dampfdruck des Wassers ist ähnlich dem des *n*-Heptans und die Verdampfungsenthalpie signifikant höher¹⁴⁷, daraus resultiert eine relativ niedrige Gleichgewichtstemperatur des Wassers während des Verdampfungsprozesses. Die Reduktion des Wasser-Anteils der Mikroemulsionströpfchen verläuft viel schneller als in Emulsionströpfchen aufgrund der unterschiedlichen Größe der

¹⁴⁵ Beale and Reitz, 1999.

¹⁴⁶ Taylor, 1963.

¹⁵ Park, Huh and Park, 2000.

¹⁴⁷ Vargaftik, 1975.

¹⁴³ Eckert, 2008.

Wasserdomänen, so dass der Temperaturanstieg des Mikroemulsionströpfchens wesentlich langsamer stattfindet und es nicht zu einer Mikroexplosion kommt. Das hat mit Sicherheit eine bisher unbekannte Auswirkung auf den sekundären Tröpfchenzerfall.

Weitere Untersuchungen haben für den Mikroemulsionskraftstoff mit 15.8 Gew.% Wasser einen um 1° (Kurbelwellenwinkel) verlängerten Zündverzug und eine um 0.5 bis 0.8 cm tiefere, aber bei gegebenen Konditionen unbedenkliche Penetrationslänge des Kraftstoffstrahls im Vergleich zum Dieselmotorkraftstoff gezeigt.

Die Rußbildung wurde mit der erweiterten Zwei-Farben-Methode¹⁴⁸ beobachtet. Die Zwei-Farben-Methode ist ein pyrometrisches Messverfahren, bei dem die von den Rußteilchen emittierte Strahlung einer leuchtenden Flamme bei zwei verschiedenen Wellenlängen gemessen und zur Berechnung der Flammentemperatur und Rußkonzentration in der Flamme herangezogen wird. Als leuchtende Flamme werden Flammen bezeichnet, die ein gelbes, von Rußteilchen hervorgerufenen Leuchten, zeigen, welches typisch für Diffusionsflammen ist. Dabei wird von den Unterschieden der Strahlung von Fluiden und Festkörpern ausgegangen. Festkörper, wie in diesem Fall Rußpartikel, emittieren ein kontinuierliches Spektrum (schwarzer Strahler) und gasförmige Spezies emittieren diskrete Linien und Banden wie chemiluminiszierende Strahler. Da sich Fehlereinflüsse aus Messung und Kalibrierung auf die ermittelten Verläufe auswirken, wird eine erweiterte Zwei-Farben-Methode verwendet. Die Erweiterung liegt in der Untersuchung von drei diskreten Wellenlängen. Hierdurch kann die Berechnung für jeweils drei Wellenlängenpaare durchgeführt werden, wodurch drei Temperatur- und Rußkonzentrationsverläufe ermittelt werden, die im Idealfall gleich sein müssten. Diese Vorgehensweise dient lediglich der Kontrolle, da bei der Verwendung von nur zwei Wellenlängen keinerlei Informationen über die Güte von Messung und Berechnung für den Rußkonzentrations- bzw. Temperaturverlauf erhalten werden.

Für die Untersuchung mit der erweiterten Zwei-Farben-Methode und für die im Folgenden beschriebenen Abgasmessungen wurde ein 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Hubvolumen: 1827 cm^3 , Verdichtungsverhältnis: 17.6:1, max. Drehzahl: 2000 1/min, max. Drehmoment: $\sim 300 \text{ Nm}$, Einspritzsystem: Common-Rail, max. 1800 bar, mit einer Wirbelstrombremse Schenck W 260 220 kW, 700 Nm, 7500 1/min (Abbildung 5-23) verwendet.

¹⁴⁸ Mayer, 2000.

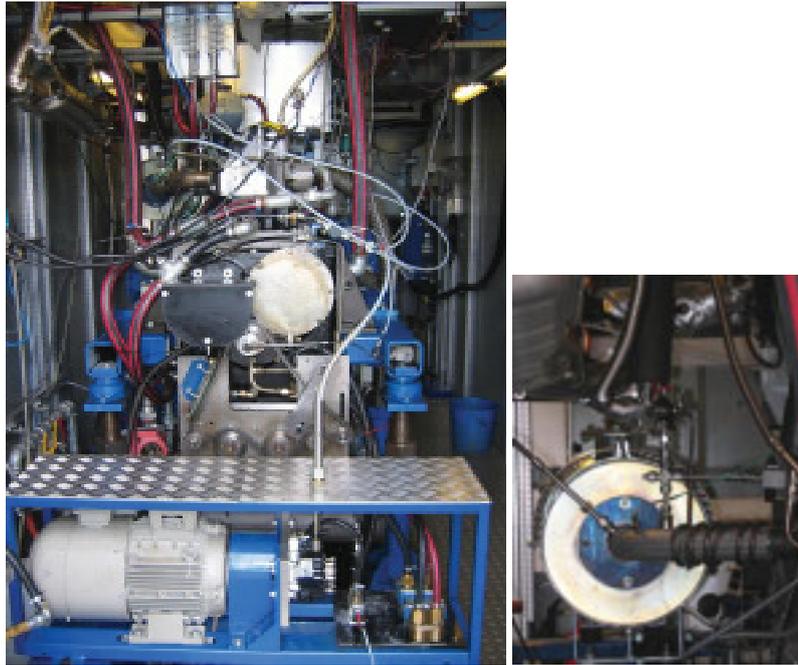


Abbildung 5-23: Prüfstands-aufbau, 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Hubvolumen: 1827 cm³, Verdichtungsverhältnis: 17,6:1, max. Drehzahl: 2000 1/min, max. Drehmoment: ~ 300 Nm, Einspritzsystem: Common-Rail, max. 1800 bar, mit einer Wirbelstrombremse Schenck W 260 220 kW, 700 Nm, 7500 1/min.

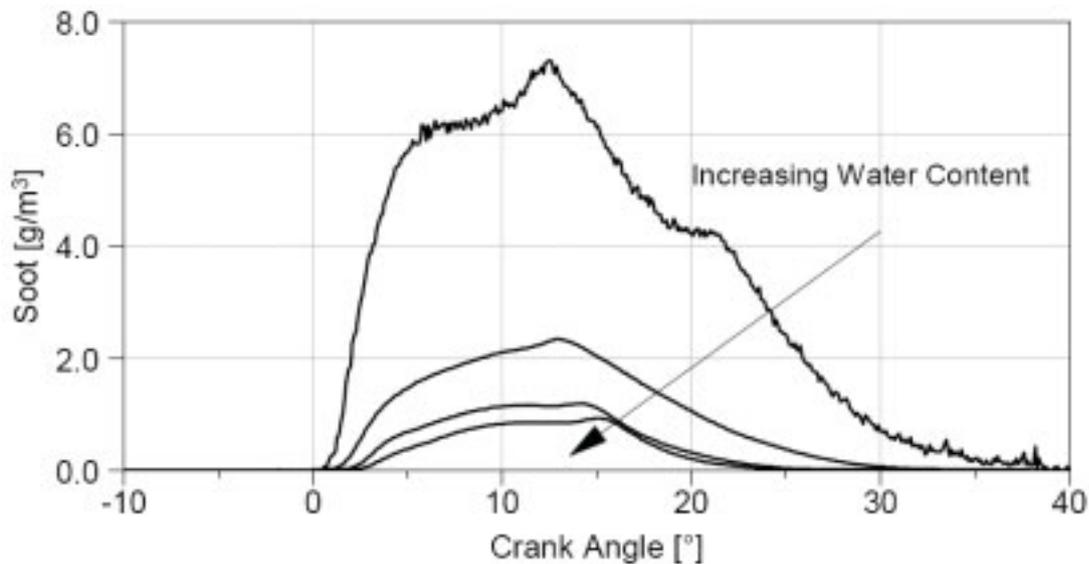


Abbildung 5-24: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die Rußkonzentration, gemessen mit der erweiterten Zwei-Farben-Methode. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, $p_{inj.} = 120$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung (entnommen aus ¹⁴³).

Die Ergebnisse des pyrometrischen Messverfahrens mit der Zwei-Farben-Methode sind, exemplarisch für einen Betriebspunkt bei einer Drehzahl 1175 min⁻¹, einem effektiven Mitteldruck $p_e = 0.8$ MPa, und einem Injektionsdruck $p_{inj.} = 120$ MPa mit einer Pilot und

Haupteinspritzung als Konzentration des Rußes in Abhängigkeit des Kurbelwinkels in Abbildung 5-24 dargestellt. Die Rußkonzentration fällt kontinuierlich mit steigendem Wassergehalt im mikroemulgierten Kraftstoff. Einerseits ist die tiefere Verbrennungstemperatur, andererseits die erhöhte Konzentration der aus Wasser entstehenden OH-Radikale bei der Verbrennung und des Sauerstoffanteils in dem Kraftstoff für die Absenkung der Rußemissionen verantwortlich.

Variation der Abgasrückführrate (AGR-Rate)

Im Weiteren wird der Einfluss der innermotorischen Maßnahmen auf die Schadstoffemissionen diskutiert. Wie bereits im Kapitel 2.2.4 beschrieben kann über die Abgasrückführung ein Teil des Abgases in den Brennraum eingeleitet werden, wodurch die Gasmasse erhöht und die Verbrennungstemperatur reduziert wird. Mit dieser Technik lässt sich die Bildung des thermischen oder *Zeldovic* NO absenken.

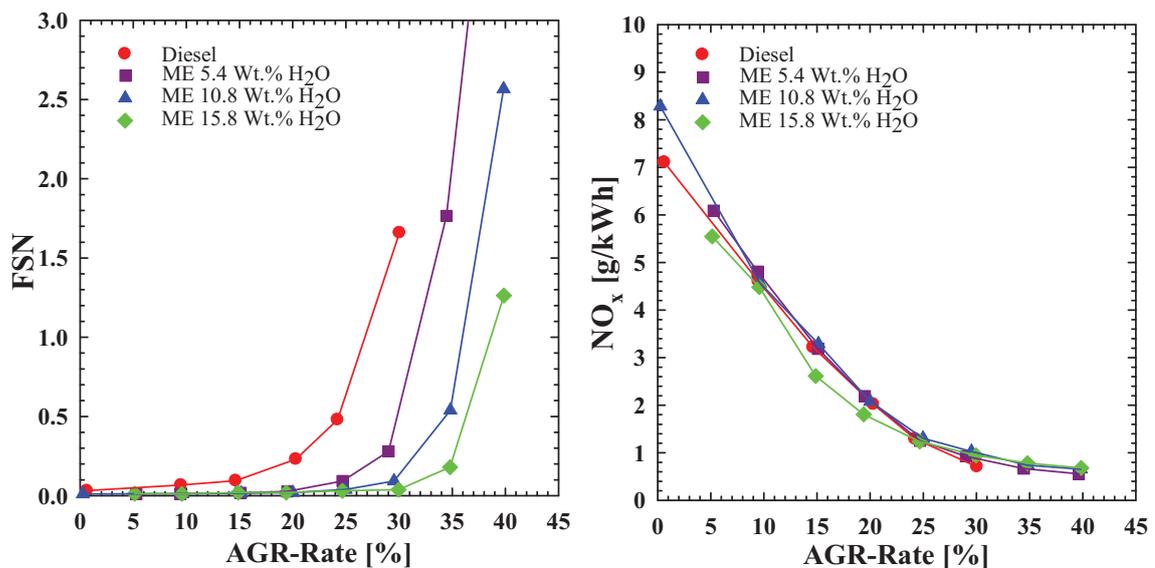


Abbildung 5-25: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die Ruß-(links, gemessen als FSN) und NO_x-(rechts, spezifische Emission, feuchtekorrigiert) Emissionen bei der Variation der AGR-Rate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_c = 0.8$ MPa, $p_{inj} = 120$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

Die Abgasrückführrate kann bis zu 40% gesteigert werden, wobei die Emissionen des Rußes, der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids im Dieselmotorbetrieb zunehmen. Kombiniert man Mikroemulsionsbetrieb mit Abgasrückführung, wird mit steigendem Wassergehalt des Mikroemulsionskraftstoffs der Toleranzbereich des Ruß-NO_x-Trade-Off erheblich breiter und die AGR-Rate kann signifikant erhöht werden. In der Abbildung 5-25 sind die Ruß- und NO_x-Emissionen im Diesel- und Mikroemulsionsbetrieb in Abhängigkeit der AGR-Rate aufgetragen. Mit der Mikroemulsion mit 15.8 Gew.%

Wasser lässt sich die AGR-Rate bis zu 35% erhöhen ohne nennenswerte Steigerung des Ruß- und NO_x -Ausstoßes.

Die Güte des Verbrennungsprozesses lässt sich an den Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids ablesen. Abbildung 5-26 zeigt die Abhängigkeit der HC- und CO-Emissionen vom Wassergehalt der Mikroemulsion und der AGR-Rate. Im Vergleich zum Dieselbetrieb (rote Kreise) ist ein relativer Anstieg der HC-Emissionen um maximal bis zu 25% und der CO-Emissionen um bis zu 80% zu verzeichnen. Aufgrund der Abgasrückführung herrschen im Brennraum tiefere Temperaturen. Wasserzugabe führt zu einer weiteren Temperaturabsenkung und Verschlechterung des Ablaufes der Verbrennungsreaktionen, was an den steigenden HC- und CO-Emissionen ersichtlich ist. Dennoch lässt sich die Rußbildung weiterhin, wahrscheinlich mit dem vermehrten Auftreten der OH-Radikale, zurückdrängen.

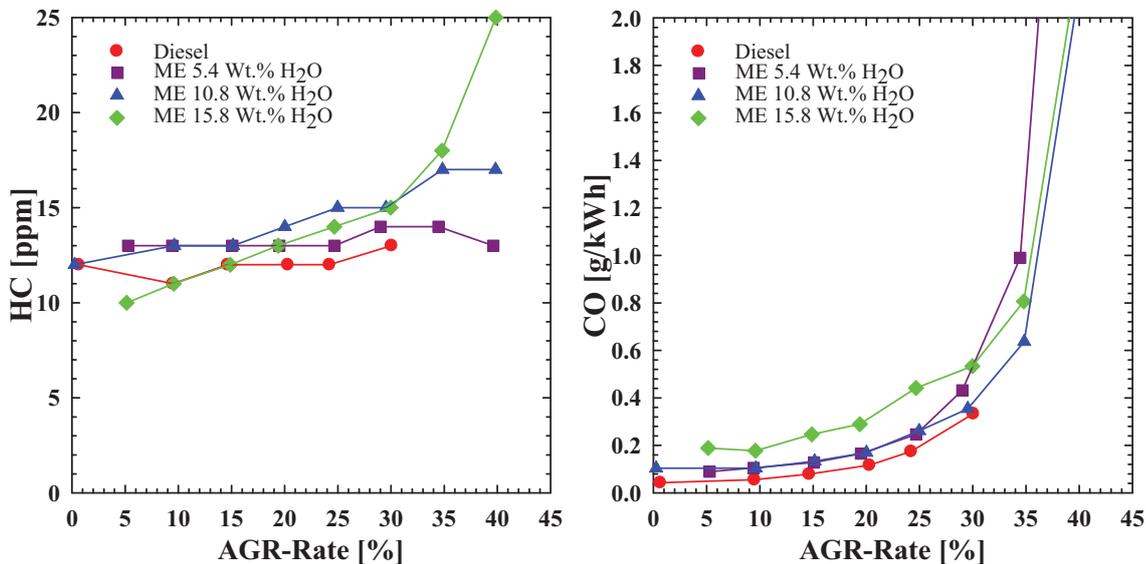


Abbildung 5-26: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.-% H_2O → ME 10.8 Gew.-% H_2O → ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die HC-(links) und CO-(rechts, spezifische Emission) Emissionen bei der Variation der AGR-Rate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_c = 0.8 \text{ MPa}$, $p_{inj} = 120 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Leider konnten keine zuverlässigen Kraftstoffverbrauchswerte ermittelt werden. Aus dem CO_2 -Ausstoß, unter Berücksichtigung der anderen Kohlenstoffquellen wie HC und CO, kann der Kraftstoffverbrauch annähernd abgeschätzt werden. Abbildung 5-27 zeigt die Abhängigkeit der CO_2 -Emissionen von der AGR-Rate. Bemerkenswert sind die extrem tiefen CO_2 -Werte, die mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit 15.8 Gew.-% Wasser erreicht werden, und teilweise die Werte des reinen Diesels erreichen. Die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe liegen im Vergleich zu reinem Diesel relativ niedrig. Die Erhöhung der CO-Emissionen ist zwar signifikant, kann aber unter Berücksichtigung

der Größenordnung die gesamte Kohlenstoffbilanz nicht wesentlich beeinflussen. Es zeigt sich eine klare Tendenz der Verbrauchminderung der kohlenstoffhaltigen Komponenten des Kraftstoffs mit steigendem Wasseranteil in einer Mikroemulsion als Kraftstoff.

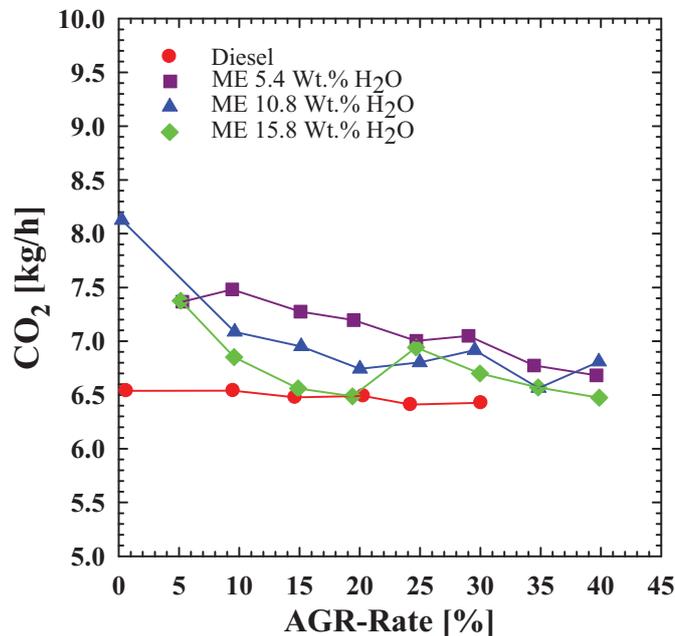


Abbildung 5-27: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die CO₂-Emission bei der Variation der AGR-Rate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, $p_{inj.} = 120$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

Einspritzdruckvariation

Als nächstes wurde der Einfluss des Einspritzdruckes auf das Emissionsverhalten des Motors im Diesel- und Mikroemulsionsbetrieb untersucht. Die Erhöhung des Einspritzdruckes beeinflusst die Penetrationslänge des Einspritzstrahls, es wird eine höhere Einspritztiefe erreicht und somit eine bessere Ausnutzung des Luftvolumens im Brennraum. Die Oxidationsreaktionen verlaufen besser und der Durchmesser der Rußpartikel wird kleiner. Die Variation des Einspritzdruckes wurde in zwei Betriebspunkten bei einer Drehzahl von 1175 min⁻¹ und einem effektiven Mitteldruck von $p_e = 0.8/1.2$ MPa untersucht.

Abbildung 5-28 zeigt die Emissionen des Rußes und der Stickoxide bei einem effektiven Mitteldruck von $p_e = 0.8$ MPa in Abhängigkeit des Einspritzdruckes. Die Dieselkennlinie der Ruß-Emissionen zeigt den erwarteten Verlauf, die FSN-Zahl wird kleiner mit steigendem Raildruck. Die Stickoxidemissionen steigen mit steigendem Raildruck, was auf eine bessere Verbrennung und höhere Verbrennungstemperaturen hindeutet. Im Mikroemulsionsbetrieb lässt sich die Abhängigkeit vom steigenden

Raildruck verfolgen, jedoch betragen die Ruß-Emissionen bei niedrigem Einspritzdruck mit 10.8 Gew.% Wasser im Mikroemulsionskraftstoff nur noch 17% der Emissionen des Diesels. Die Ruß-Kennlinie der Mikroemulsion mit 10.8 Gew.% Wasser liegt unter der mit höherem Wasseranteil von 15.8 Gew.%. Ein geringerer Wasseranteil bringt in diesem Betriebspunkt bessere Absenkung der Rußemissionen. Auch Stickoxidemissionen wurden mit Mikroemulsionskraftstoff signifikant gemindert. Bei höherem Einspritzdruck ist die Absenkung höher als bei kleineren Einspritzdrücken. Durch bessere Verteilung des Kraftstoffs im Brennraum mit steigender Penetrationslänge wird das im Kraftstoff enthaltene Wasser beim Verdampfen homogenere Verteilung der Tieftemperaturbereiche erzielen.

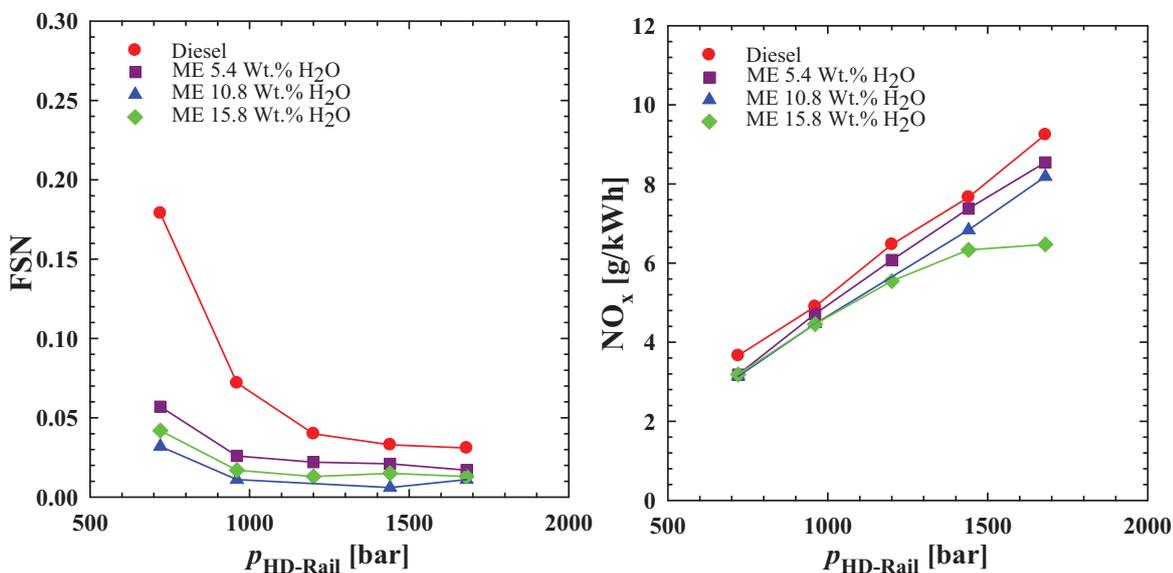


Abbildung 5-28: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die Ruß-(links, gemessen als FSN) und NO_x-(rechts, spezifische Emission, feuchtekorrigiert) Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_c = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

In Abbildung 5-29 sind die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids in Abhängigkeit des Raildrucks aufgetragen. Es ist ein gegenläufiges Verhalten mit der Mikroemulsion mit 15.8 Gew.% Wasser zu beobachten. Während die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe bei hohen Einspritzdrücken unter den Werten des Diesels liegen, steigen die Kohlenmonoxidemissionen um das 3.5-Fache an. Anscheinend verläuft der radikalische Abbau der Kohlenwasserstoffketten relativ gut ab, die tiefe Verbrennungstemperatur verlangsamt die im letzten Reaktionsschritt erfolgende Oxidation des Kohlenmonoxids zum Kohlendioxid.

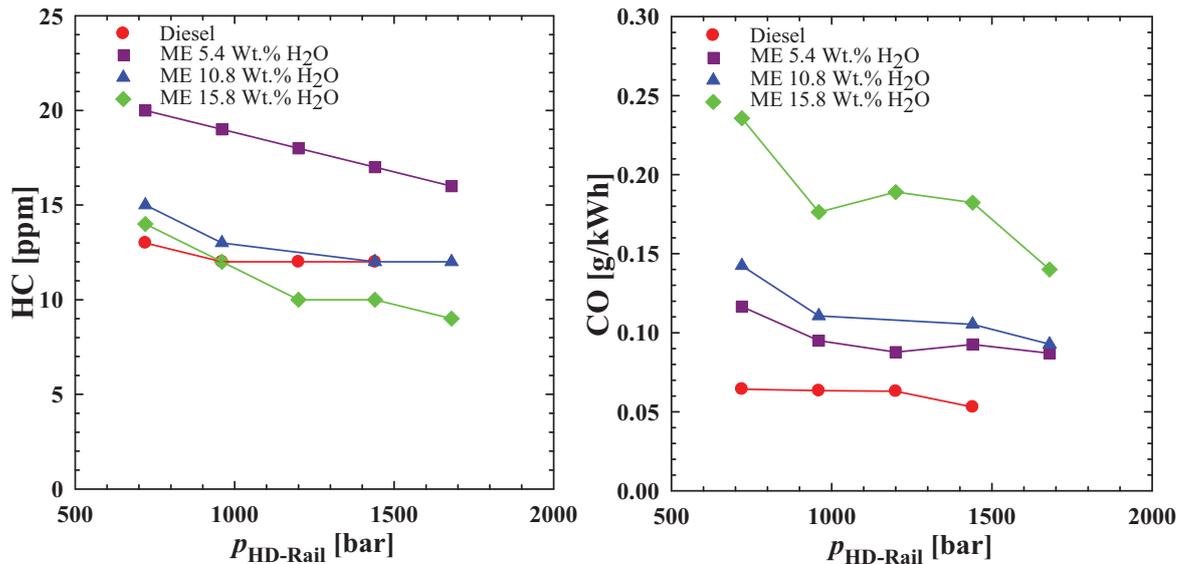


Abbildung 5-29: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die HC-(links) und CO-(rechts, spezifische Emission) Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

Die Emissionen des Kohlendioxids erreichen in einigen Betriebspunkten die Werte des reinen Diesels, was auf einen identischen Kraftstoffverbrauch der Kohlenwasserstoffe hindeutet. Die Erhöhung der CO₂-Emissionen mit zunehmendem Wassergehalt der Mikroemulsionen ist auf die kleineren Heizwerte der Kraftstoffe zurückzuführen.

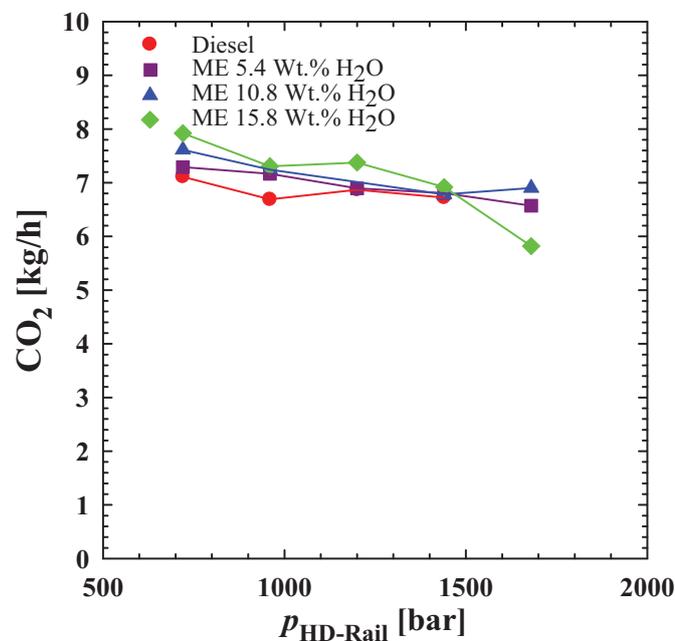


Abbildung 5-30: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die CO₂-Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

Der Einfluss der Variation des Einspritzdruckes bei einem höheren Lastpunkt mit 1.2 MPa effektivem Mitteldruck und ohne Piloteinspritzung zeigt eine geringere Rußreduktion im Mikroemulsionsbetrieb (Abbildung 5-31, links) Bei tieferen Einspritzdrücken wird eine geringe Zunahme des Rußausstoßes mit steigendem Wassergehalt im Mikroemulsionskraftstoff beobachtet. Ab einem Einspritzdruck von 1100 bar sinken die Rußemissionen mit mikroemulgiertem Kraftstoff unter die Diesel-Kennlinie. Letztendlich bei einem Einspritzdruck von 1700 bar steigen die Rußemissionen mit Mikroemulsionen über die Werte im Dieselbetrieb. Die NO_x -Emissionen (Abbildung 5-31, rechts) werden mit steigendem Wasseranteil des Mikroemulsionskraftstoffs unabhängig vom Einspritzdruck geringfügig abgesenkt. Der Ruß- NO_x -Trade-Off lässt sich in diesem Betriebszustand auch mit Mikroemulsionskraftstoff verstärkt beobachten, was zum Teil mit einer längeren Einspritzzeit und schlechterer Gemischbildung im Brennraum erklärt werden kann.

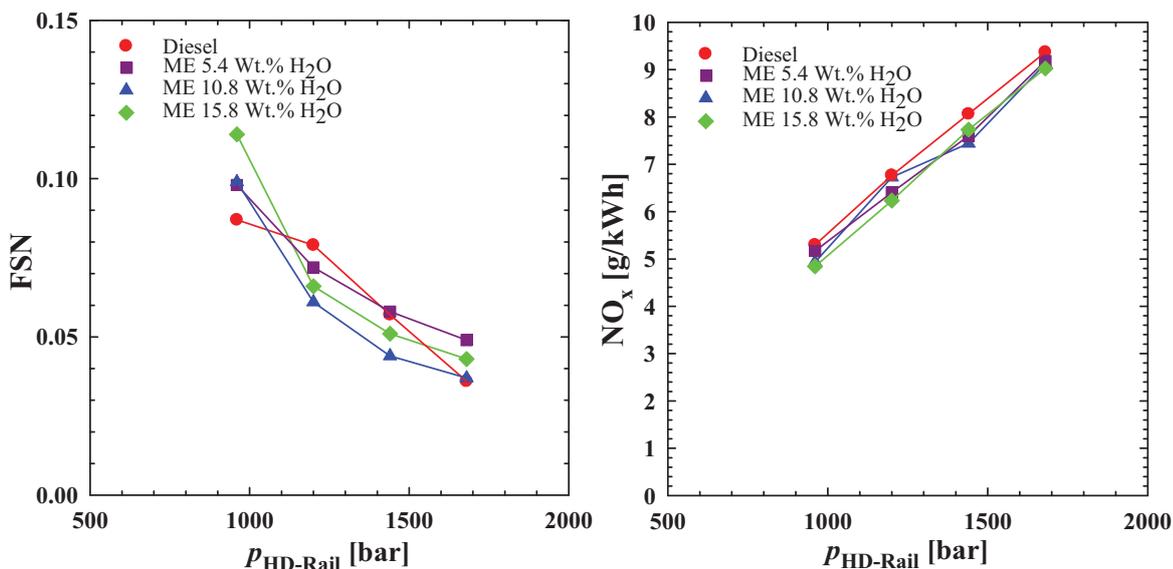


Abbildung 5-31: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die Ruß-(links, gemessen als FSN) und NO_x-(rechts, spezifische Emission, feuchtekorrigiert) Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 1.2$ MPa, Haupteinspritzung.

Der Ausstoß der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids sind in der Abbildung 5-32 als Funktion des Einspritzdruckes und des Wassergehalts in mikroemulgierten Kraftstoffen dargestellt. Mit einem Wasseranteil von 15.8 Gew.% gelingt es, die HC-Emissionen bei hohen Einspritzdrücken von über 1100 bar um 10 bis 30% im Vergleich zum Dieselmotor herabzusetzen. Die spezifischen Emissionen des Kohlenmonoxids liegen im Dieselbetrieb und im Betrieb mit Mikroemulsionen mit geringeren Wasseranteilen auf einem Minimum, im Mikroemulsionsbetrieb mit 15.8

Gew.% Wasser ist ein drastischer Anstieg des CO-Ausstoßes zu verzeichnen. Eine für die Oxidation des Kohlenmonoxids nicht ausreichend hohe Verbrennungstemperatur erklärt den Anstieg der Emissionen. Der Einsatz eines Oxidationskatalysators würde auch in diesem Fall die Emissionen minimieren.

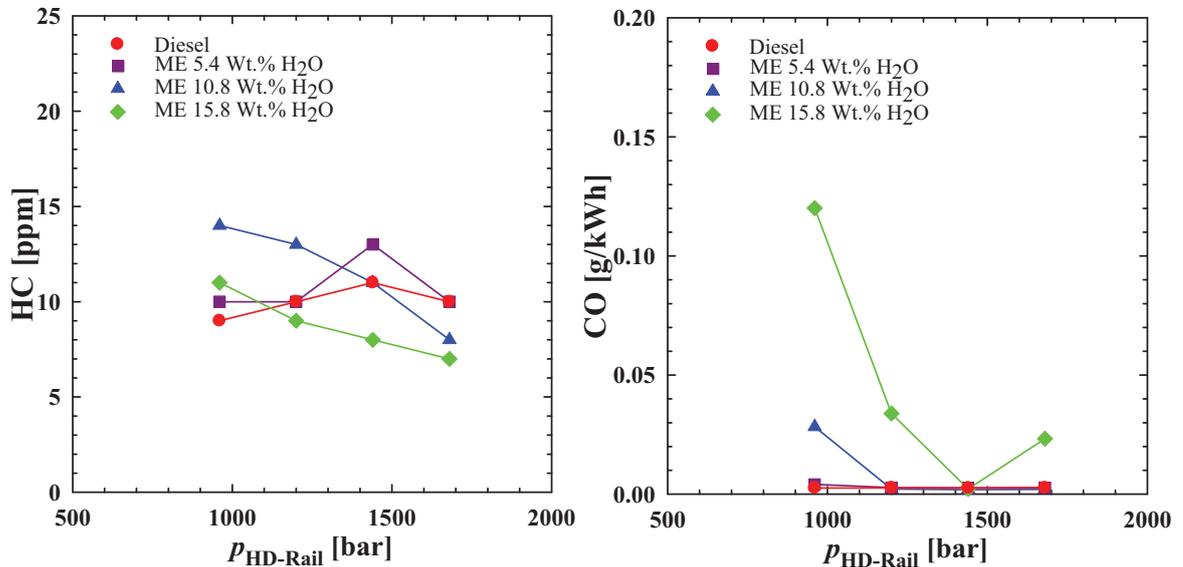


Abbildung 5-32: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die HC-(links) und CO-(rechts, spezifische Emission) Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 1.2$ MPa, Haupteinspritzung.

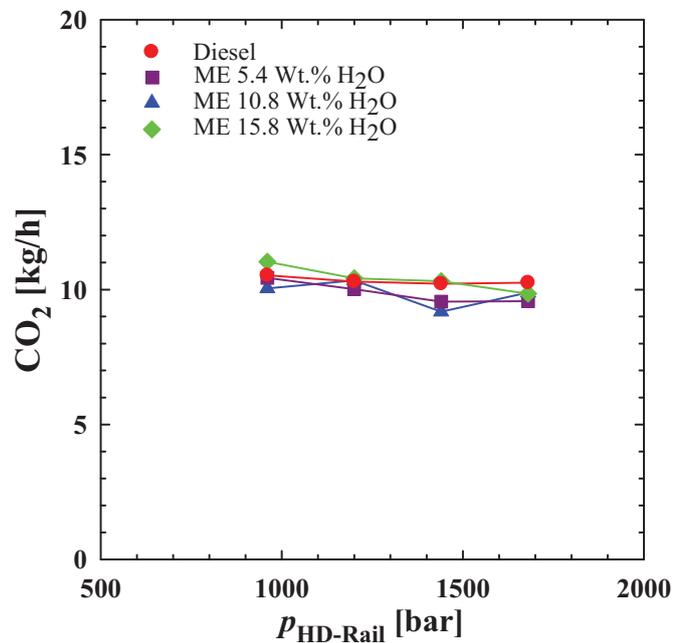


Abbildung 5-33: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die CO₂-Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, Haupteinspritzung.

Die CO₂-Emissionen (Abbildung 5-33) werden in diesem Betriebszustand mit Mikroemulsionskraftstoffen abgesenkt, so dass der Verbrauch kohlenstoffhaltiger Masse ungefähr dem Verbrauch des Dieselkraftstoffs entspricht oder erniedrigt wird.

Einspritzbeginnvariation

Bei homogener Gemischaufbereitung wird der Einspritzbeginn so gewählt, dass genügend Zeit für die Durchmischung von Kraftstoff und Luft zur Verfügung steht. Das Ziel ist eine möglichst homogene Verteilung von Kraftstoff und Luft ohne Anlagerung von Kraftstoff an einer Motorwand, um gute Emissionen und niedrige Rußemissionen zu erzielen. Die Variation des Einspritzbeginns des Kraftstoffs in die Brennkammer wird in Grad des Kurbelwellenwinkels gemessen, wobei als Null der Punkt definiert ist, in dem der Kolben den oberen Totpunkt erreicht. Wie man den Diagrammen in Abbildung 5-34 entnehmen kann, zeigt die Dieselkennlinie eine Absenkung der Ruß-Emissionen bei vorverlegtem Einspritzbeginn und eine entsprechende Erhöhung der NO_x-Emissionen aufgrund der verbesserten Gemischbildung und homogeneren Verbrennung bei höheren Verbrennungstemperaturen. Im Mikroemulsionsbetrieb lassen sich die Ruß-Emissionen bei jedem Einspritzbeginnzeitpunkt deutlich, mit höheren Wasseranteilen sogar bis auf die Nachweisgrenze, reduzieren. Die Stickoxidemissionen liegen im Bereich der mit Dieselkraftstoff erreichten Werte. Die Gesamtbilanz zeigt eine Minderung des Ruß-NO_x-Trade-Offs.

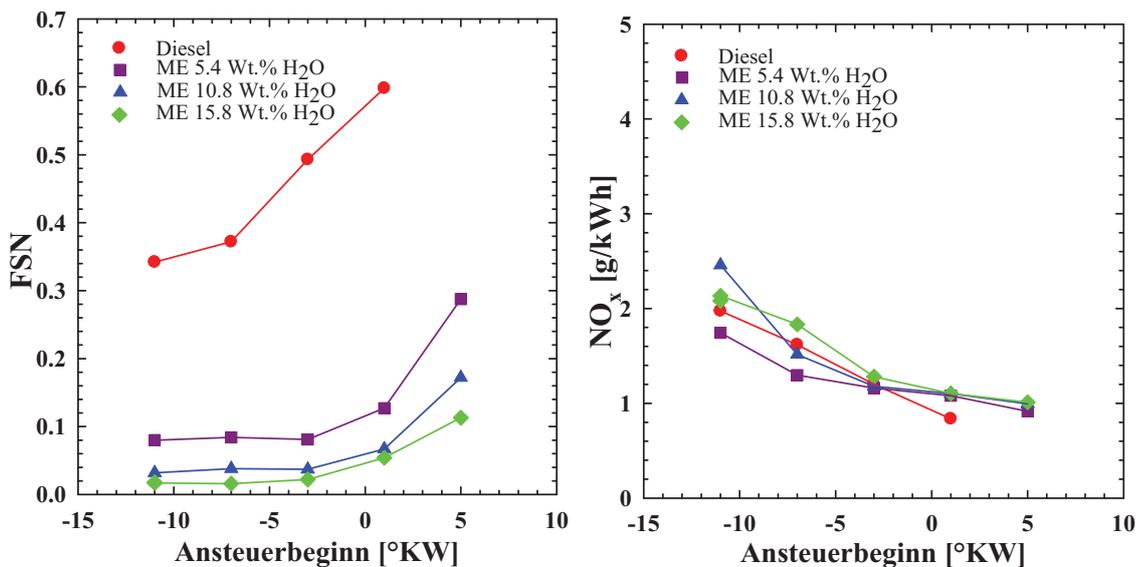


Abbildung 5-34: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die Ruß-(links, gemessen als FSN) und NO_x-(rechts, spezifische Emission, feuchtekorrigiert) Emissionen bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, p_e = 0.8 MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

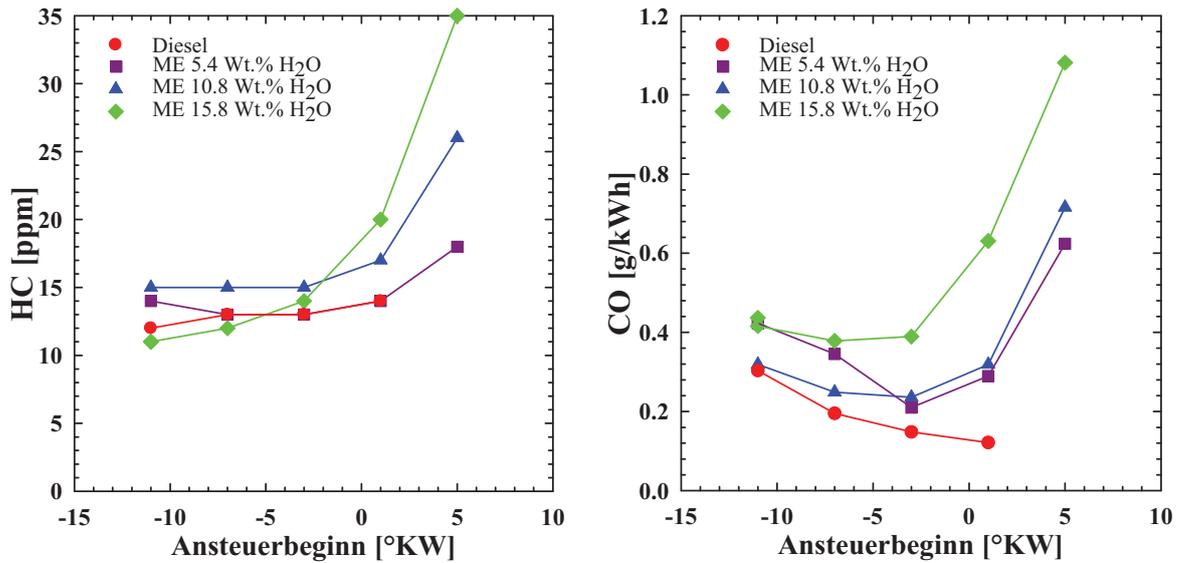


Abbildung 5-35: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die HC-(links) und CO-(rechts, spezifische Emission) Emissionen bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, $p_{inj.} = 120$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

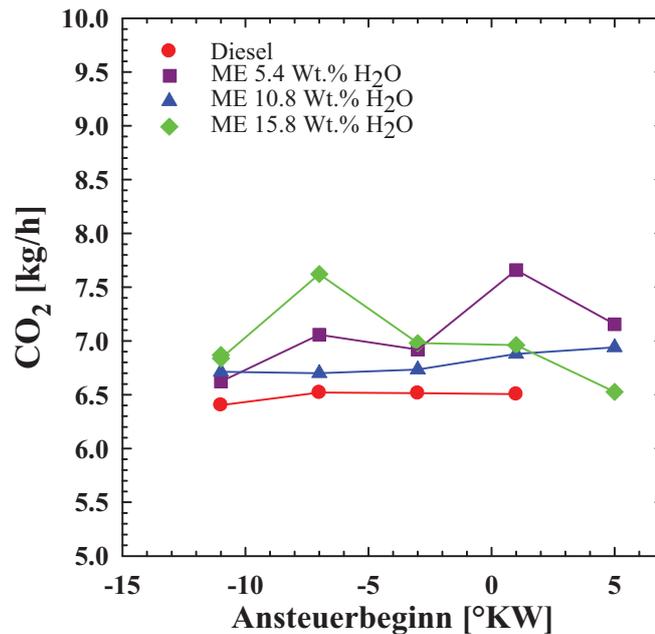


Abbildung 5-36: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) auf die CO₂-Emission bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, $p_{inj.} = 120$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

Wie auch in den vorherigen Untersuchungen steigen auch bei der Einspritzbeginnvariation die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids, besonders bei späterem Einspritzbeginn (Abbildung 5-35). Die Zeit, die für die Gemischbildung zur Verfügung steht, ist in diesem Fall nicht ausreichend, so dass

in den fetten, kraftstoffreichen Zonen die Verbrennung unvollständig abläuft und das Abgasverhalten des Motors negativ beeinflusst.

Die Emissionen des Kohlenstoffdioxids im Mikroemulsionsbetrieb zeigen die tiefsten Werte bei einem Einspritzbeginn bei -11°KW und -5°KW (Abbildung 5-36). Der Einspritzbeginn bei -5°KW wurde auch für die oben beschriebene Variation des Einspritzdruckes gewählt, bei der die Erhöhung der CO_2 -Emissionen besonders moderat ausfällt. Interessant ist, dass auch bei der späteren Einspritzung die CO_2 -Werte abgesenkt werden können.

5.2.2 Vergleich Mikroemulsion – Emulsion

Die Rollprüfstandsuntersuchungen des Abgasverhaltens eines PKW's beim Betrieb mit den on-board hergestellten Mikroemulsions- und Emulsionskraftstoffen auf der Basis des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - \text{Diesel}$ (Aral) – $\text{NH}_4\text{Oleat}/\text{Ölsäure}(65\%\text{neutr.})/\text{Lutensol}^{\text{®}}$ TO 5 (vgl. Kapitel 5.1.2) lieferten die ersten Hinweise auf die Differenzen des Schadstoffausstoßes zwischen den beiden wasserhaltigen Kraftstoffen. Außer dem Unterschied in der thermodynamischen Stabilität der Mikroemulsion und der kinetischen Stabilität der Emulsion, sind noch weitere entscheidende Charakteristiken der wasserhaltigen Kraftstoffe maßgebend für die Verbrennungsabläufe. Der Unterschied in der Größe der Wasserdomänen, der bereits im Kapitel 5.2 ausführlich diskutiert wurde, führt bei ca. $50\ \mu\text{m}$ Wassertröpfchen in einer Emulsion zu einem schlagartigen Verdampfungsprozess (sog. Mikroexplosionen) in der Brennkammer, während bei Nanometer-großen Wasserstrukturen in einer Mikroemulsion die Verdampfung des Wassers kontinuierlich abläuft. Außerdem liegt der Tensidbedarf bei einer Emulsion bei 1 bis 4 Gew.%. Bei einer Mikroemulsion, in der nicht nur die Grenzfläche zwischen der polaren und unpolaren Komponente vollständig mit Tensidmolekülen belegt ist, sondern auch beide Komponenten mit monomer gelöstem Tensid abgesättigt sind, steigt der Tensidbedarf bei den in dieser Arbeit formulierten Mikroemulsionen auf bis zu 10 bis 15 Gew.%. Bei den Tensiden und anderen Additiven handelt es sich um teiloxidierte Spezies mit im Vergleich zum Dieselkraftstoff vermindertem Heizwert. Die Beimischungen von solchen teiloxidierten Komponenten führen aufgrund des veränderten Sauerstoffgehalts des

Kraftstoffs zur deutlichen Minderung der Ruß-Emissionen¹⁴⁹ und in einigen Fällen zur Verbesserung der Cetanzahl des Kraftstoffs^{150, 151}. Andererseits steigt der Kraftstoffverbrauch aufgrund des geringeren Heizwertes. Um diese Effekte zu quantifizieren, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Simon am Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier motorische Tests mit mikroemulgiertem und emulgiertem Kraftstoff durchgeführt.

Bei dem eingesetzten Nutzfahrzeugdieselmotor der Firma MAN (Abbildung 5-37) handelt es sich um einen direkt einspritzenden, ATL-aufgeladenen und mit Ladeluftkühlung ausgerüsteten 5-Zylinder-Dieselmotor, mit einer maximalen Leistung von 191 kW bei 2000 min⁻¹ und einem maximalen Drehmoment von 1050 Nm zwischen 1000 und 1500 min⁻¹. Die Einspritzung des Kraftstoffes erfolgt über eine elektronisch geregelte Reiheneinspritzpumpe.

Weitere technische Daten sind wie folgt gegeben:

Hubraum	V_H	= 9973 cm ³
Zylinderdurchmesser	D	= 128 mm
Hub	S	= 155 mm
Verdichtungsverhältnis	ε	= 17

Für die Herstellung der wasserhaltigen Kraftstoffe wurde der Motor mit einer SKARABÄUS Mischeinheit ausgerüstet (vgl. Kapitel 5.1.2). In der Mischeinheit wird das gewünschte Mischungsverhältnis des wasserhaltigen Kraftstoffs eingestellt und der Einspritzpumpe des Motors zugeführt. Zur Anpassung (Anhebung) der Vollastlinie beim Betrieb des Motors mit Diesel/Wasser-Emulsion, wurde die Kraftstoffeinspritzmenge entsprechend dem maximalen Wasseranteil im Kraftstoff über das Motorsteuergerät verändert (chip tuning).

Für die Untersuchungen wurden der Fachhochschule Trier zwei Konzentrate zur Verfügung gestellt. Das Konzentrat für die Mikroemulsion wurde auf Basis des Systems H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V, mit $\psi = 0.30$; $\delta = 0.67$; $\alpha = 0.61$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 21-22) und entsprechendem γ -Wert $\gamma = 0.20$. Die Emulsion wurde mit dem im Mikroemulsionskraftstoff enthaltenen hydrophoben Emulgator TEGO[®] SMO V (Sorbitan Monooleat) (0.5 Gew.% im Dieselmotorkraftstoff) realisiert. In beiden Fällen wurden dieselhaltige Konzentrate hergestellt, mit dem Ziel die Fließfähigkeit der Emulgatormischung für die Mikroemulsion und des Emulgators für

¹⁴⁹ Lin and Wang, 2004.

¹⁵⁰ Lü, Yang, Zhang and Huang, 2005.

¹⁵¹ Suppes, Goff, Burkhart, Bockwinkel, Mason, Botts and Heppert, 2001.

die Emulsion zu verbessern. Die Konzentrate wurden im angegebenen Mischungsverhältnis dem Dieselkraftstoff beigemischt. Ethanol für die Mikroemulsionsherstellung wurde dem Wasser beigemischt.



Abbildung 5-37: Nutzfahrzeugdieselmotor der Firma MAN, 5-Zylinder mit Direkteinspritzung, ATL-aufgeladen mit Ladeluftkühlung. Maximale Leistung von 191 kW bei 2000 min^{-1} , maximaler Drehmoment von 1050 Nm zwischen 1000 und 1500 min^{-1} . Die Einspritzung des Kraftstoffes erfolgt über eine elektronisch geregelte Reiheneinspritzpumpe. Hubraum $V_H = 9973 \text{ cm}^3$, Zylinderdurchmesser $D = 128 \text{ mm}$, Hub $S = 155 \text{ mm}$, Verdichtungsverhältnis $\varepsilon = 17$. Mit eingebauten SKARABÄUS-Mischeinheit (unten, rechts).

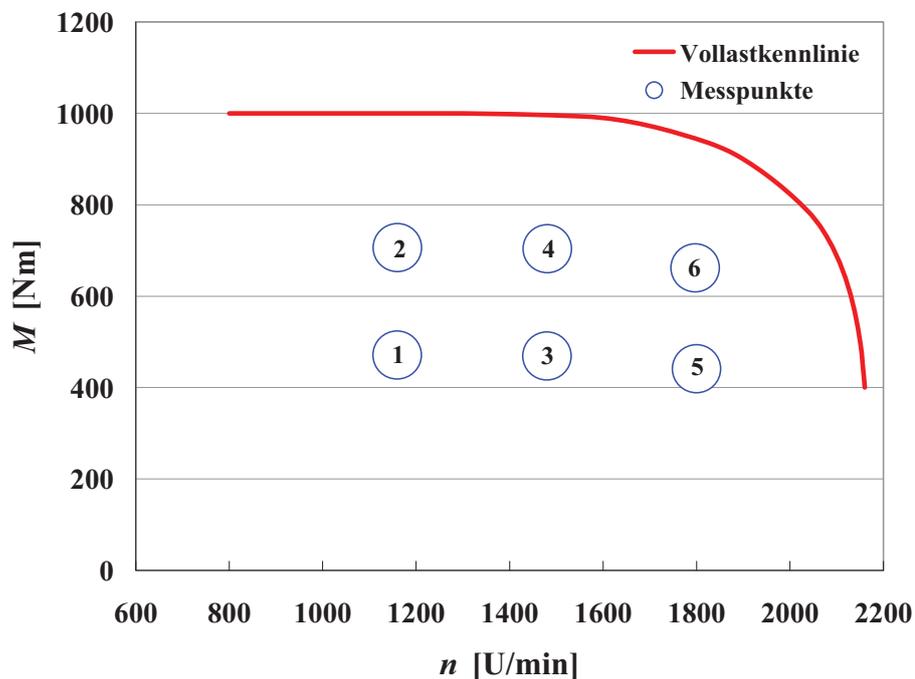


Abbildung 5-38: Mit rot ist die Vollastkennlinie des MAN-Motors (Abbildung 5-37) eingezeichnet und mit blauen Kreisen die für die Versuche angefahrenen Betriebspunkte.

Dementsprechend wurde die Menge des über das SKARABÄUS Mischsystem zugegebenen Wasser-Ethanol Gemisches erhöht, so dass insgesamt in beiden Fällen 21-

22% Wasser im Kraftstoff enthalten waren. Ethanol wurde zu teiloxidierten kohlenstoffhaltigen Komponenten gezählt.

Für die Versuche wurden 6 Betriebspunkte, deren Lage im Diagramm in Abbildung 5-38 eingetragen ist, stationär angefahren. Die Volllastkennlinie des Motors wurde mit reinem Dieselmotorkraftstoff aufgenommen.

Die größten Differenzen im Abgasverhalten des Motors mit einem mikroemulgierten oder einem emulgierten Kraftstoff ergaben sich bei den Ruß-Emissionen. Der Ruß-Ausstoß wurde mit zwei Verfahren bestimmt: als Schwärzungsgrad des Filters (FSN, Abbildung 5-39) und als Trübung des Abgases (Opazität, Abbildung 5-40). Beide Methoden zeigen eine signifikante Erhöhung der Ruß-Emissionen im Betrieb mit dem Emulsionskraftstoff. Während im Betrieb mit mikroemulgiertem Kraftstoff die Ruß-Emissionen teilweise bis auf die Nachweisgrenze herabgesetzt werden, weist der Betrieb mit dem emulgierten Kraftstoff eine Erhöhung des Ruß-Ausstoßes um bis zu 73% im Vergleich zur Mikroemulsion auf. Die Gründe für die Unterschiede in der Rußbildung liegen vermutlich zum einen in der feineren Verteilung von Wasser in der Mikroemulsion. Bei der Verdampfung des in Nanodomänen eingelagerten Wassers bei hohen Brennraumtemperaturen resultiert eine homogenere Verteilung des Wassers und Kraftstoffs. Bei der Verbrennung ist der Diffusionsweg der aus dem Wasser gebildeten Radikale bis zum Reaktionsort minimal, so dass die Kinetik der Oxidationsreaktionen weniger durch die Diffusionsprozesse beeinflusst wird. Beim schlagartigen Verdampfen der Emulsionströpfchen ist die Homogenität der Wasser-Kraftstoff Gasmischung nur an der unmittelbaren Grenze Kraftstoff-Wasser gegeben, es entstehen unter anderem Bereiche, deren Zusammensetzung von Wasser dominiert wird und so nur wenig zum Verbrennungsprozess, sondern mehr zur Absenkung der Brennraumtemperaturen und örtlichen Flammenlöschung beitragen kann. Alle diese Ansätze bedürfen detaillierter Untersuchungen der Abhängigkeit der innermotorischen Verbrennungsreaktionen von dem zugeführten Wasser und der Größe der Wasserdomänen. Einen anderen Ansatz liefert das Sauerstoff- Kohlenstoff Massenverhältnis im Kraftstoff. Während für die Ausbildung einer kinetisch stabilisierten Emulsion nur einige Gewichtsprozent des Emulgators ausreichen, ist die Menge der sauerstoffhaltigen Komponenten in einer Mikroemulsion wesentlich größer. Es resultiert ein höheres Sauerstoff-Kohlenstoff Massenverhältnis im mikroemulgierten Kraftstoff, was eine Ruß-Reduktion aufgrund der schon vorhandenen Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe, die wiederum nicht als Precursor für Ruß-Bildung zur Verfügung stehen, begünstigt.

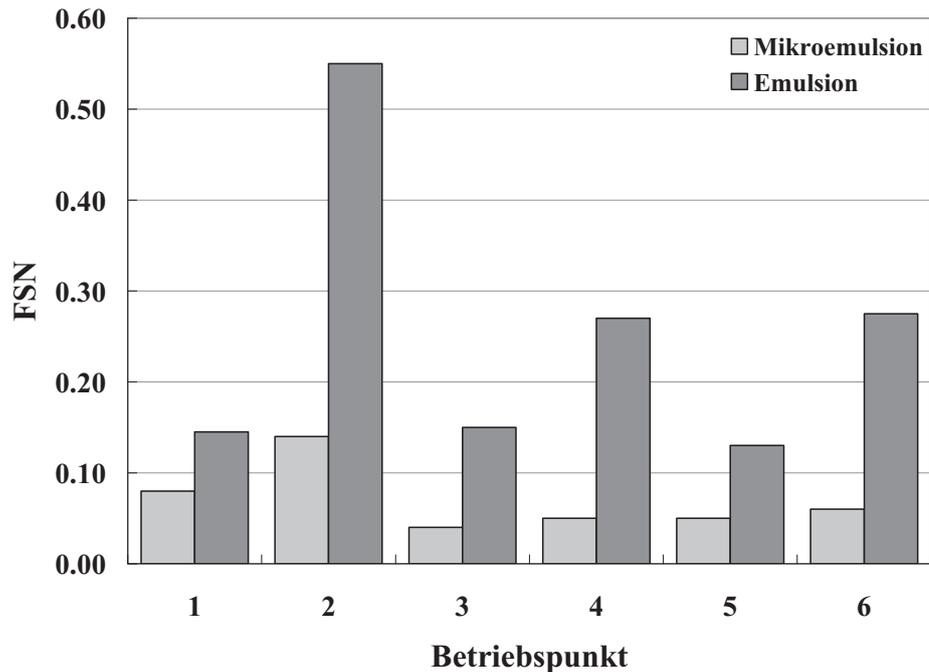


Abbildung 5-39: Vergleich der Ruß-Emissionen (gemessen als FSN) im Mikroemulsions- bzw. Emulsionsbetrieb in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

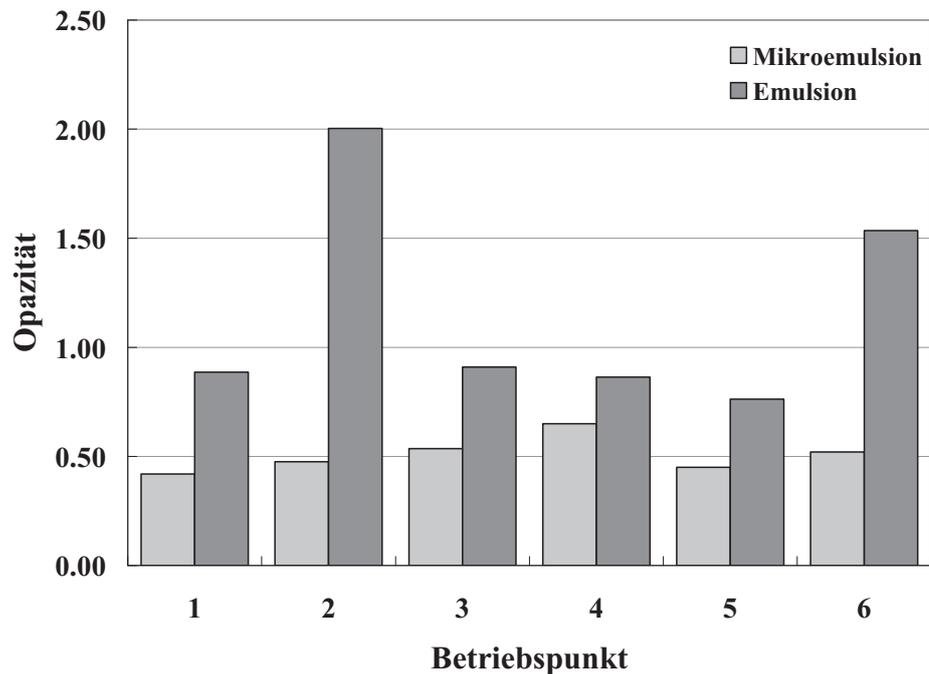


Abbildung 5-40: Vergleich der Ruß-Emissionen (gemessen als Opazität des Abgases) im Mikroemulsions- bzw. Emulsionsbetrieb in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Als Bestätigung für die niedrigeren Verbrennungstemperaturen, die durch Mikroexplosionen der größeren Wasser-Domänen des Emulsionskraftstoffs hervorgerufen werden, kann die geringere Bildung des thermischen (*Zeldovic*) NO eingeführt werden. Die NO_x-Emissionen, die in Abbildung 5-41 gezeigt sind, zeigen in allen Betriebspunkten eine Abnahme der Stickoxide im Abgas mit Emulsion als Kraftstoff.

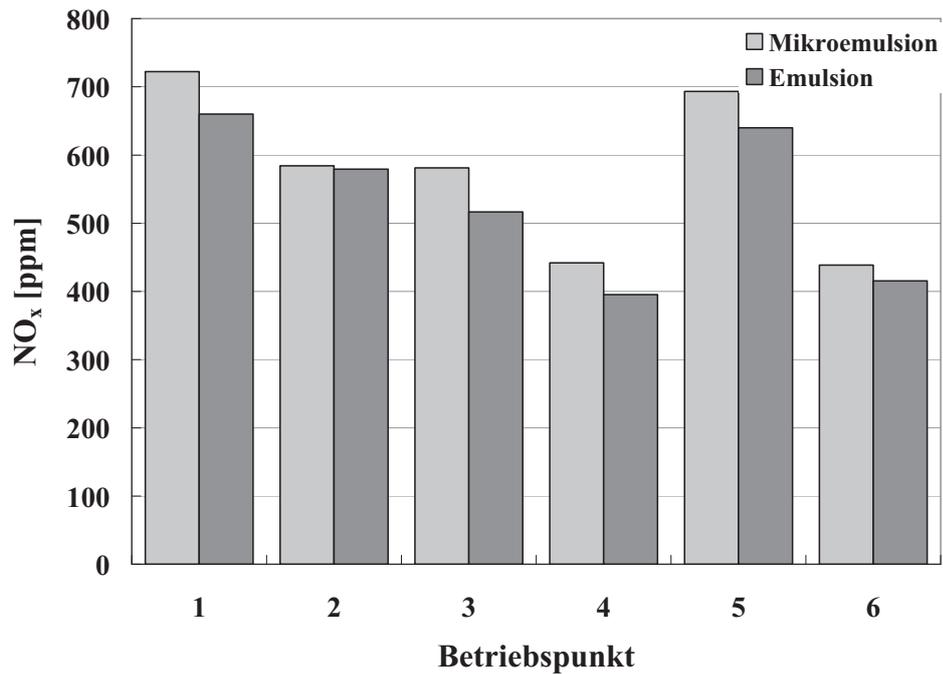


Abbildung 5-41: Vergleich der NO_x -Emissionen im Mikroemulsions- bzw. Emulsionsbetrieb in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Betrachtet man die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (Abbildung 5-42) und des Kohlenmonoxids (Abbildung 5-43), so ist ein leichter Anstieg der Werte im Betrieb mit der Mikroemulsion zu verzeichnen. Dies ist auf einen höheren Anteil der teiloxidierten Spezies und einen niedrigeren Heizwert des Kraftstoffs und die damit verbundene unvollständige Verbrennung zurückzuführen.

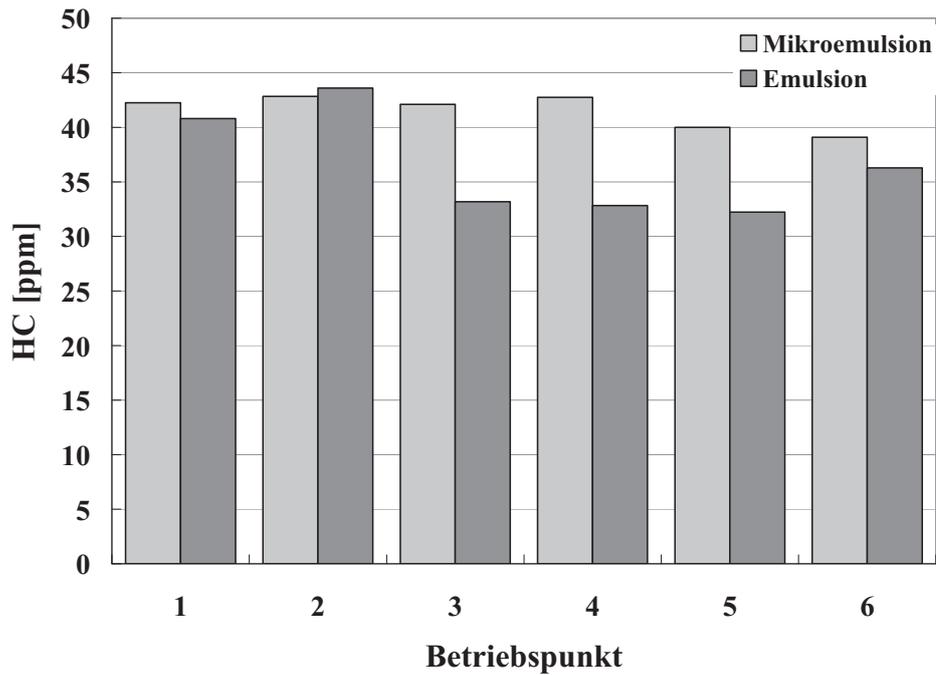


Abbildung 5-42: Vergleich der HC-Emissionen im Mikroemulsions- bzw. Emulsionsbetrieb in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

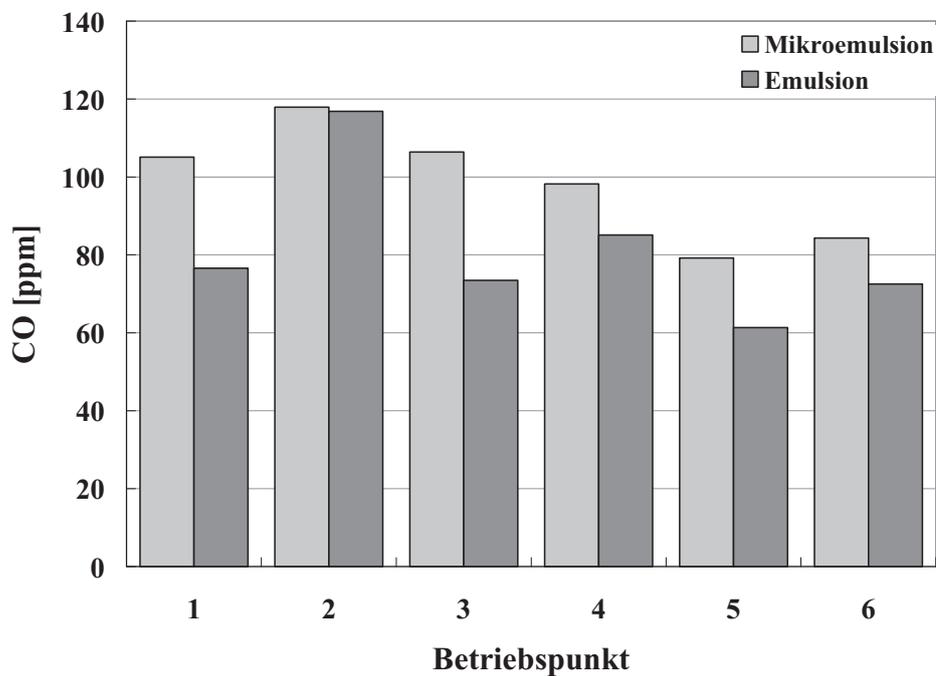


Abbildung 5-43: Vergleich der CO-Emissionen im Mikroemulsions- bzw. Emulsionsbetrieb in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Die im Mikroemulsionsbetrieb leicht erhöhten Kohlendioxidemissionen (Abbildung 5-44) korrelieren mit dem ebenfalls gestiegenen Kraftstoffverbrauch (Abbildung 5-45).

Um die im Durchschnitt um 2 bis 5% höhere Verbrauchswerte des mikroemulgierten Kraftstoffs im Vergleich zu Emulsion zu beurteilen, müssen die Heizwerte der beiden Kraftstoffe berücksichtigt werden. Die Abschätzung des unteren Heizwertes liefert $H_u = 29.6$ MJ/kg für die Mikroemulsion und $H_u = 33.0$ MJ/kg für die Emulsion. Trotz dem um 10.3% ungünstigeren Heizwert des Mikroemulsionskraftstoffs ist die Steigerung des Verbrauchs minimal. Die Erklärung liegt wahrscheinlich in der besseren Energiebilanz bei der Verbrennung. Zu Beginn des Verbrennungsprozesses muss Energie zur Überführung des Wasser in die Gasphase ($\hat{=}$ Verdampfungsenthalpie des Wassers) aufgewendet werden. Wasserdampf verrichtet wiederum mechanische Arbeit am Kolben. Außerdem wird durch die tiefere Verbrennungstemperatur der Wärmeverlust in die Motorwände reduziert. Die Bildung von OH-Radikalen aus Wassermolekülen beschleunigt den radikalischen Abbau der Kohlenwasserstoffketten des Kraftstoffs, wobei auch Energie freigesetzt wird. Wenn eine homogenere Verteilung des Luft-Wasser-Kraftstoffgemisches mit Mikroemulsionskraftstoff im Brennraum angenommen wird, dann werden alle diese Prozesse energetisch günstiger ablaufen. Um dies zu Beweisen sind weitere Studien notwendig.

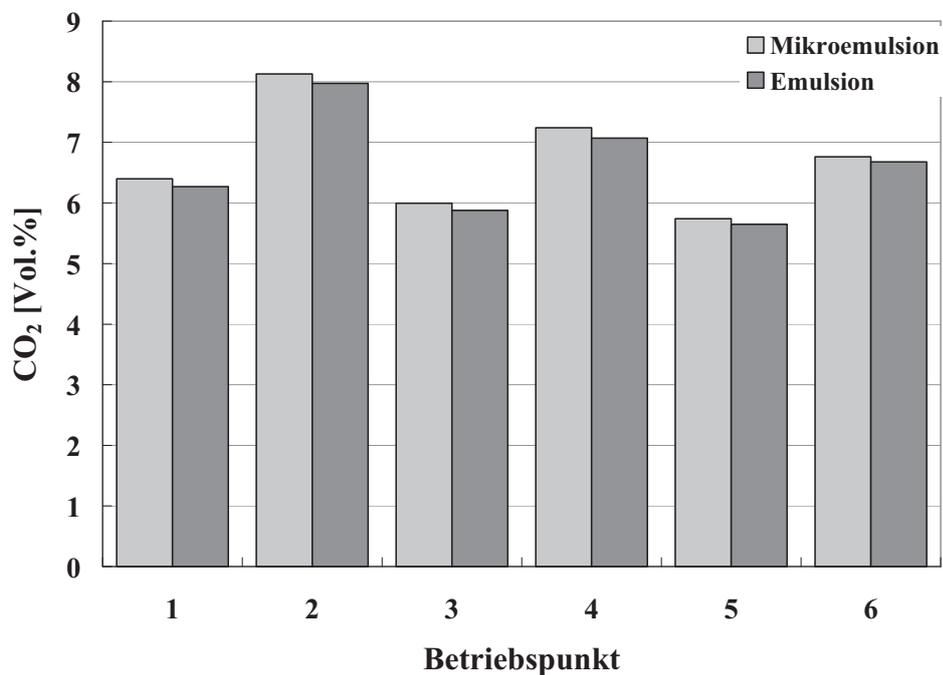


Abbildung 5-44: Vergleich der CO₂-Emissionen im Mikroemulsions- bzw. Emulsionsbetrieb in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

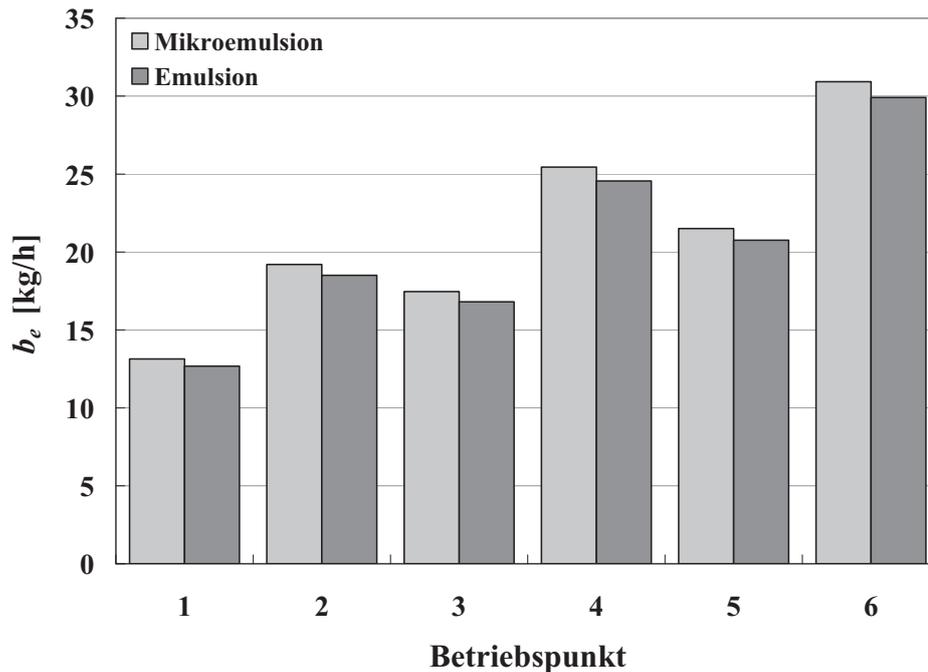


Abbildung 5-45: Vergleich des effektiven Kraftstoffverbrauchs im Mikroemulsions- bzw. Emulsionsbetrieb in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

5.3 System H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/ Walloxen OA 20

Untersuchungen des Systems H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55% neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80/0.70$; ($\approx 13.12(\approx 13)/19.69(\approx 20)$ Gew.% Wasser) $\psi = 0.20$; $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.11$ wurden am Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH) unter Leitung von *Prof. Dr.-Ing. G. Zikoridse* durchgeführt. Die Auswertung von Abgasuntersuchungen und Analyse der Partikel wurden von *Dr. U. Hofmann* durchgeführt.

Die Untersuchungen sind an einem Motorenprüfstand mit folgender Konfiguration durchgeführt worden:

1. Versuchsmotor:

Typ:	DW12TED4/L4 FAP, Fa. PSA
Art:	4-Takt Dieselmotor
Zylinderzahl:	4
Hubraum:	2179 cm ³
Nennleistung:	97.5 kW bei 4000 min ⁻¹
Max. Drehmoment:	318 Nm bei 2000 min ⁻¹
Ausrüstung:	Abgasturbolader, Ladeluftkühlung

2. Belastungseinrichtung und Messtechnik

Typ:	Gleichstrommaschine
Max. abnehmbare Leistung:	134 kW
Drehmoment:	350 Nm
Drehzahl:	9000 min ⁻¹
Prüfstandsautomatisierung:	CATS NT (Siemens)
Kraftstoffverbrauchsmesseinrichtung:	733 S (AVL)
Luftmassenmesser:	Sensyflow P
Abgasanalysatoren:	NO _x , NO: CLD 700 ht (Eco Physics) THC, CO, CO ₂ , O ₂ : Abgasmesssystem Advance Optima, (ABB)
Schwärzungszahlmessgerät:	Smokemeter 415S (AVL)
Gravimetrische Partikelmessung:	Microtrol 3 (Nova MMB)
Partikelanzahl und -größenverteilung:	SMPS 3936 (TSI)

In der Abbildung 5-46 ist der Verlauf der Volllastkennlinie des Motors abgebildet und die für die Versuche angefahrenen Betriebspunkte. Die Punkte wurden so gewählt, dass das gesamte Kennfeld sowohl im Niederlastbereich als auch im Volllastbereich annähernd abgedeckt wird.

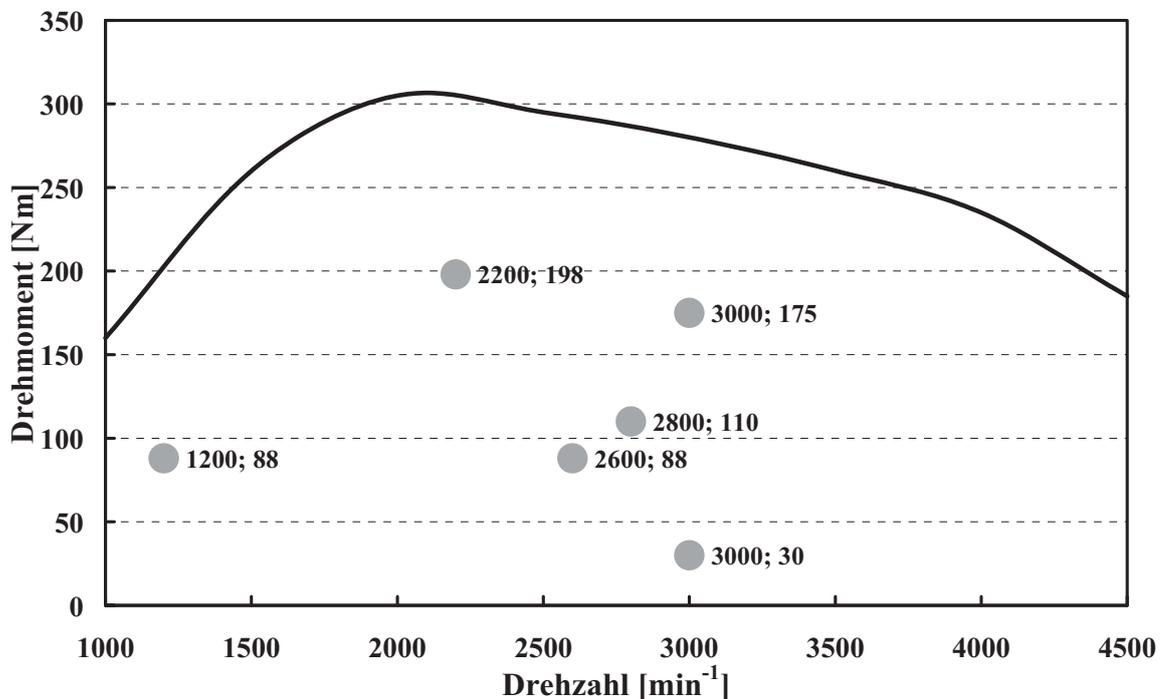


Abbildung 5-46: Volllastkennlinie des Dieselmotors PSA 4HX und angefahrne Betriebspunkte.

Die Versuche wurden mit Diesel als Referenzkraftstoff, mit Diesel-Tensid Gemisch und mit Mikroemulsionskraftstoffen mit zwei unterschiedlichen Wasseranteilen von 13 und 20 Gew.% durchgeführt. Die Zugabe der Tensidmischung EthanolaminOleat/Ölsäure(55% neutr.)/Walloxen OA 20 $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.11$ zum Dieselkraftstoff sollte die Auswirkung der tensidischen Komponenten auf das Abgasverhalten des Motors klären. In allen angefahrenen Betriebspunkten mit unterschiedlichen Kraftstoffen wurde der Motor ohne den Einsatz der Abgasnachbehandlungssysteme betrieben. Anschließend wurde im Mikroemulsionsbetrieb die Zusammensetzung des Abgases unter Verwendung eines Dieseloxydationskatalysators (DOC) überprüft. Im Folgenden werden die prozentualen Abweichungen der gemessenen Emissionswerte mit unterschiedlichen Kraftstoffarten von den Referenzmessungen mit Dieselkraftstoff betrachtet. Die genauen Konzentrationen der Emissionen sind in der Abbildung 8-16 bis Abbildung 8-25 im Anhang angegeben.

Die Messungen der Ruß-Emissionen mit einem Schwärzungszahlmessgerät lieferten die erwarteten Ergebnisse. Schon bei Zugabe der Tensidmischung zum Dieselkraftstoff wurde eine Minderung der Rußemissionen um bis zu 64% im Vergleich zum Dieselkraftstoff erreicht. Diese Ergebnisse können mit der Reduktion der Rußemissionen durch die Beimischung des Biodiesels, in dessen molekularer Struktur zwei Sauerstoffatome enthalten sind, verglichen werden^{152, 153}. Die eingesetzten Tenside stellen Derivate der Ölsäure dar mit einem ähnlichen oder höheren Sauerstoffgehalt als Biodiesel.

Die höchste Reduktion der Schwärzungszahl (bis zu 97%) wird mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit einem Wassergehalt von 20 Gew.% erreicht. Der Einsatz eines Dieseloxydationskatalysators zeigt keinen Einfluss auf den Schwärzungsgrad (Abbildung 5-47). Die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen der Partikelemissionen (Abbildung 5-48) zeigen einen entscheidenden Unterschied zu den Schwärzungszahlmessungen. Während die Zugabe des Tensidgemisches zum Dieselkraftstoff eine nur insignifikante Änderung der Partikelmasse mit sich bringt, steigt die Partikelmasse im Mikroemulsionsbetrieb ohne den Oxidationskatalysator im Niederlastbereich rasant an. Zum Beispiel zeigt die Mikroemulsion mit 20 Gew.% Wasser im ersten Betriebspunkt bei einer Drehzahl von 3000 min^{-1} und einem Drehmoment von 30 Nm eine Zunahme der Partikelmasse von 184% im Vergleich zum Dieselkraftstoff. Bei

¹⁵² Cheng, Upatnieks and Mueller, 2006.

¹⁵³ Kegl, 2007.

den Betriebspunkten im höheren Lastbereich wird auch mit Mikroemulsionskraftstoff eine Reduktion der Partikelmasse beobachtet. Wird der Motor mit dem Oxidationskatalysator betrieben, erfolgt im Mikroemulsionsbetrieb eine Abnahme der Partikelmasse. Die ersten Rückschlüsse, die aus diesen Messungen gezogen werden können, deuten auf einen Anstieg der Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe hin, die im Oxidationskatalysator minimiert werden. Dies erklärt auch die Minderung der Partikelmasse bei den Rollprüfstanduntersuchungen. Das untersuchte Fahrzeug ist serienmäßig mit einem Oxidationskatalysator ausgerüstet.

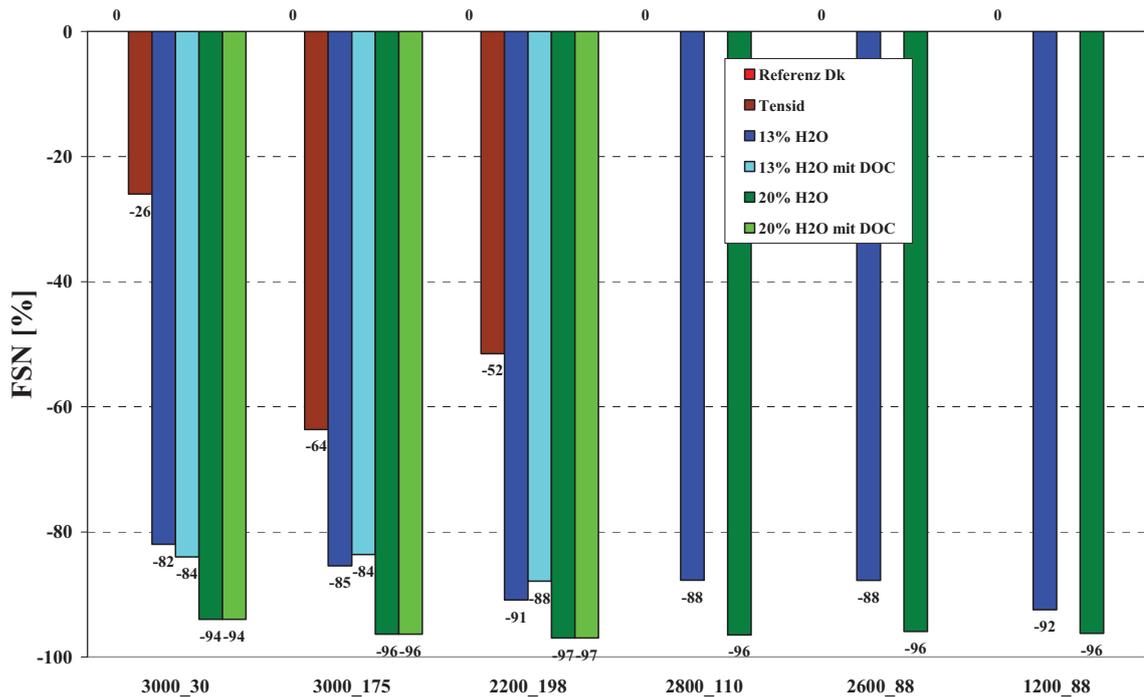


Abbildung 5-47: Relativer Vergleich der Ruß-Emissionen (gemessen als FSN) in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxidationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Die emittierte Partikelmasse besteht aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen. Die Hauptbestandteile der organischen Substanzen sind Ruß (Kohlenstoff), unverbrannter oder nur unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl. Zu den anorganischen Substanzen zählen Sulfate, Wasser und Metallverbindungen. Bei den Metallverbindungen handelt es sich sowohl um Späne und Rostpartikeln, die direkt aus dem Motor bzw. der Abgasleitung stammen, als auch um Reste von Kraftstoff- und Schmierölderivaten. Der prozentuale Anteil dieser Stoffe an der gesamten Partikelmasse ist von vielen Parametern abhängig. Neben konstruktiven Parametern wie Brennraumform und Ausführung der Einspritzanlage gehören hierzu der Betriebspunkt (Last und

Drehzahl), die Kraftstoff- und Schmierölqualität sowie der Verschleißzustand des Motors ¹⁵⁴.

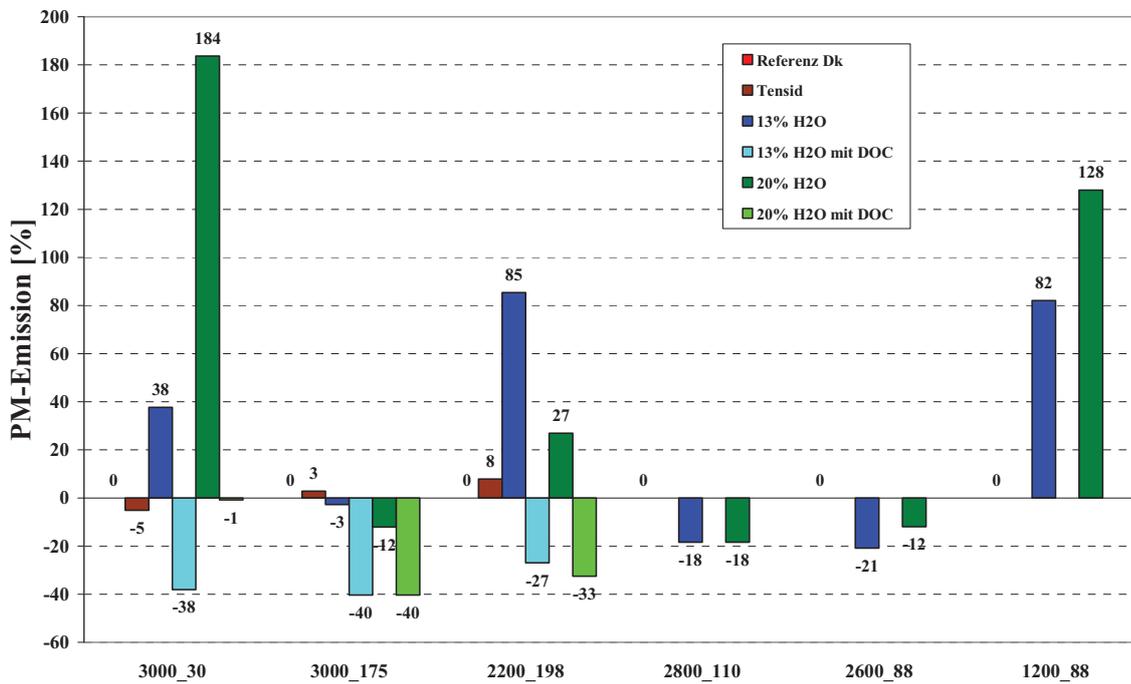


Abbildung 5-48: Relativer Vergleich der Ruß-Emissionen (gravimetrische Messungen) in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxidationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Die auf den Filtern gesammelte Partikeln wurden von *Dr. U. Hofmann* in einem Extraktionsverfahren (Abbildung 5-49) analysiert. Als erstes wird aus dem Filter die lösliche organische Fraktion (SOF, soluble organic fraction) mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die Filter gewogen und aus der Massendifferenz die SOF-Menge ermittelt. Der Extraktionsrückstand wird in weiteren Schritten mit Isopropanol und Wasser behandelt. Damit lässt sich die Menge der löslichen anorganischen Rückstände (SIOF, soluble inorganic fraction), zu denen lösliche Salze wie Sulfate, Nitrate, Carbonate, Acetate usw. und entsprechende Säuren zählen, bestimmen. Der unlösliche Rückstand (ISF, insoluble fraction) besteht dann aus Ruß, Metallen oder Metalloxiden.

In Abbildung 5-50 sind die prozentualen Abweichungen der Masse der extrahierten löslichen organischen Verbindungen im Vergleich zum Referenzwert der Emissionen im Dieselbetrieb dargestellt. Unabhängig vom Betriebspunkt wird die Zunahme der SOF im Mikroemulsionsbetrieb beobachtet. Mit dem Oxidationskatalysator lassen sich die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe signifikant herabsetzen.

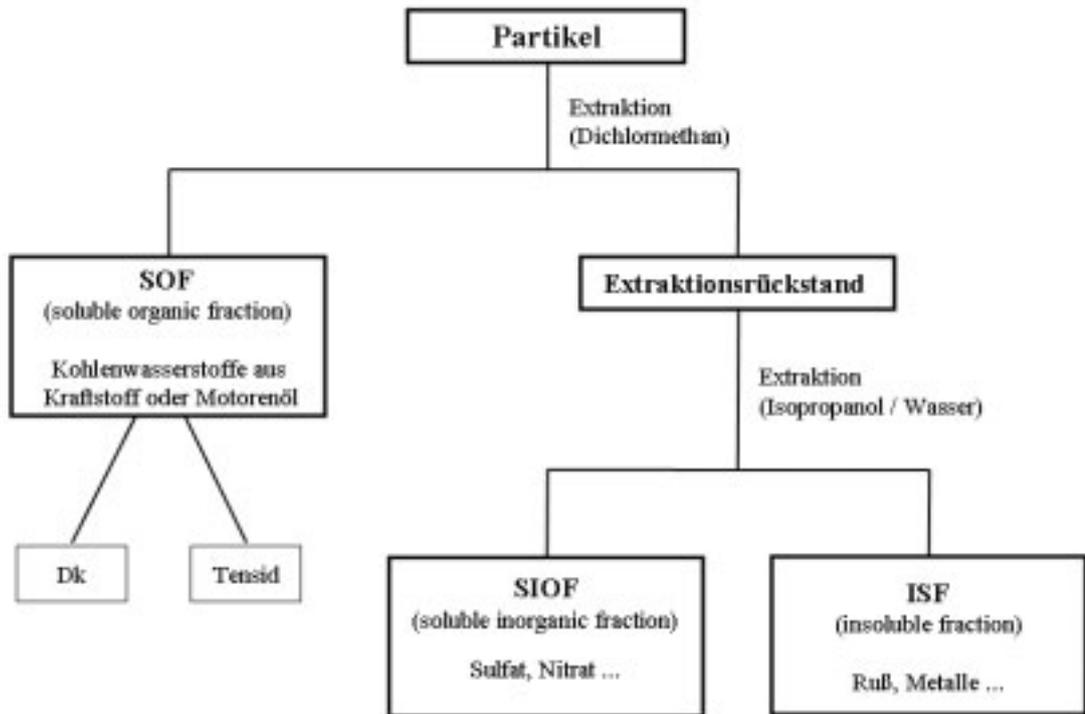


Abbildung 5-49: Partikelanalyse in Anschluss an die gravimetrische Messung.

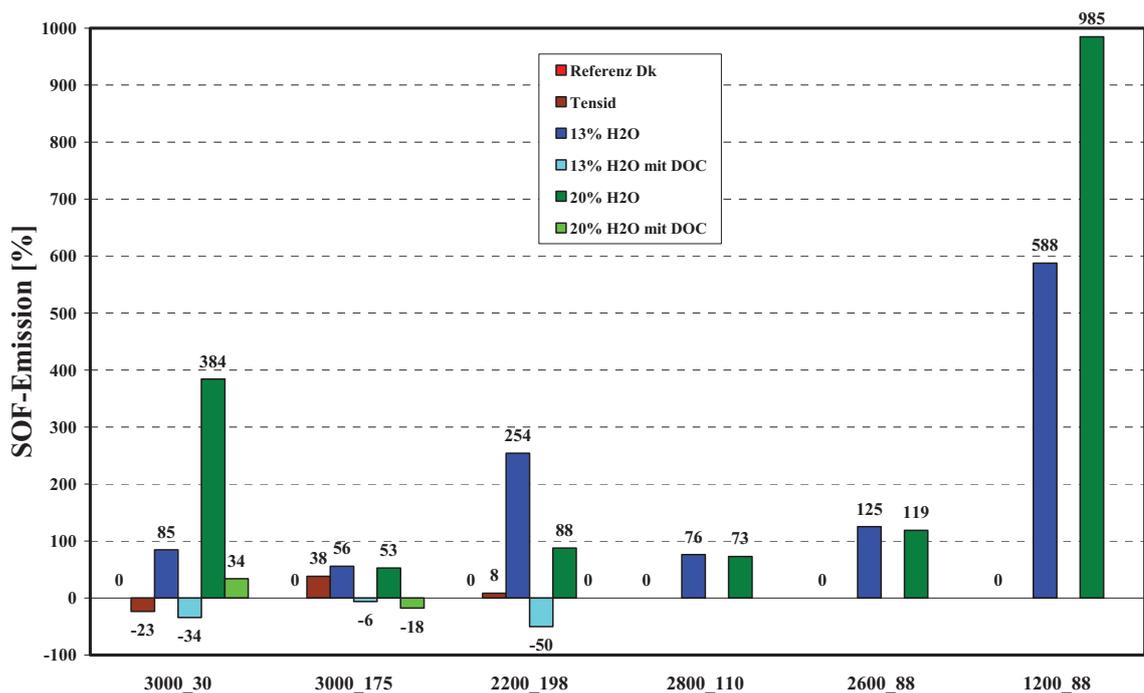


Abbildung 5-50: Relativer Vergleich des Anteils der SOF (soluble organic fraction)-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Im Einklang mit der ermittelten Reduktion des Schwärzungsgrades (Abbildung 5-47) stehen die Ergebnisse der Reduktion der unlöslichen Rückstände (ISF) im Mikroemulsionsbetrieb sowohl mit, als auch ohne den Dieseloxydationskatalysator. Mit dem Dieseloxydationskatalysator lässt sich die Menge der unlöslichen Rückstände, vermutlich

des Rußes, noch weiter minimieren. Die prozentual niedrigere Absenkung der unlöslichen Rückstände als die Absenkung des Schwärzungsgrades und die signifikant höhere Absenkung der unlöslichen Partikel mit dem Oxidationskatalysator, deutet auf das Vorhandensein der höheren schwerlöslichen Kohlenwasserstoffe hin, die im Oxidationskatalysator abgebaut werden¹⁵⁵.

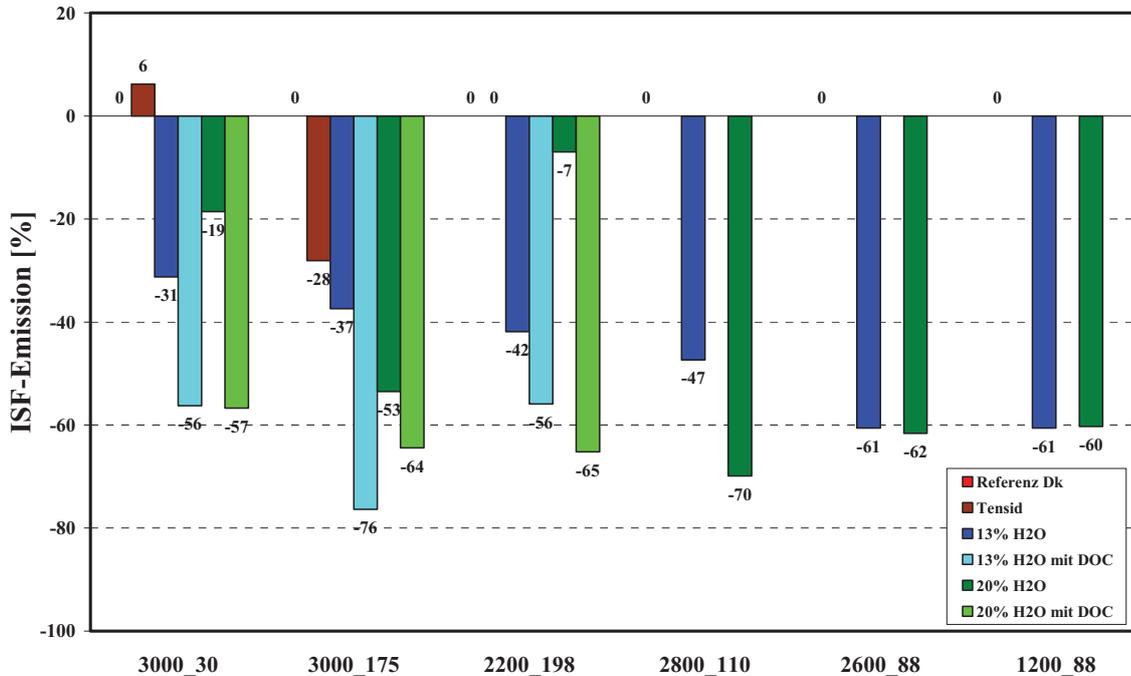


Abbildung 5-51: Relativer Vergleich des Anteils der ISF(Insoluble fraction)-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Die Emissionen der löslichen anorganischen Komponenten steigen bereits bei der Zugabe der Tensidmischung zum Dieseldieselkraftstoff (Abbildung 5-52). Die zugegebenen Tenside enthalten Stickstoff, der bei der Oxidation bei hohen Verbrennungstemperaturen vermutlich lösliche Nitrate bildet, die in Form von SIOF emittiert werden. Beim Einsatz des mikroemulgierten wasserhaltigen Kraftstoffs steigt die Masse der löslichen anorganischen Spezies mit steigendem Wassergehalt an. Wahrscheinlich laufen die Reaktionen, bei denen anorganische Salze (Asche, die als unerwünschtes Reaktionsprodukt aus der metallischen Oxidschicht auf der Oberfläche der Brennkammer, aus den Verunreinigungen des Dieseldieselkraftstoffs usw. besteht) gebildet werden, in Anwesenheit des Wassers bevorzugt ab. Die im heißen Abgas vermutlich als annähernd trockene kristalline oder amorphe Partikel emittierten Salze dienen auch als Kondensationskeime für Wasser und niedere polare Kohlenstoffverbindungen und werden im Oxidationskatalysator nur

¹⁵⁵

Shah, Cocker, Johnson, Lee, Soriano and Miller, 2007.

teilweise abgebaut.

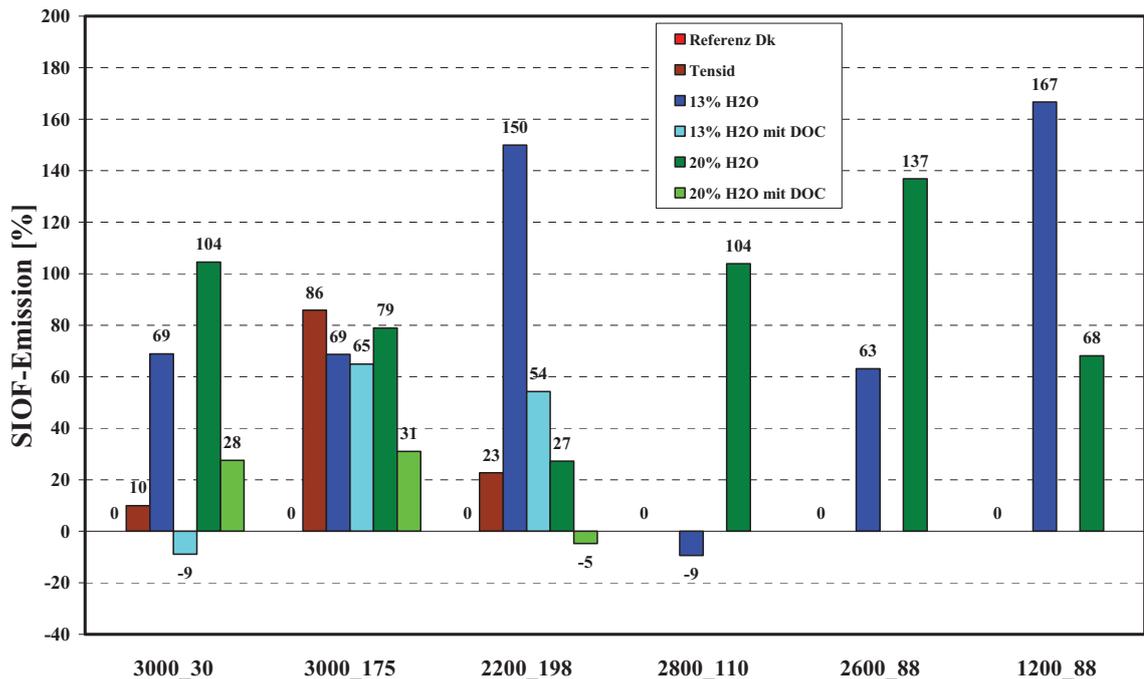


Abbildung 5-52: Relativer Vergleich des Anteils der SIOF(soluble inorganic fraction)-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxidationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Nach der Aufklärung der Zusammensetzung der emittierten Partikel stellt sich die Frage nach deren Anzahl und Größenverteilung. Dieselrußpartikel liegen etwa in einem Größenbereich zwischen 10 nm und 2 µm. Das Maximum der Größenverteilung liegt bei 0.1 µm, also im ultrafeinen Bereich⁹⁶. Insofern bietet sich die SMPS-Messtechnik als ein geeignetes Werkzeug an, gerade im Größenbereich zwischen 10 und 1000 nm gezielt die Abgasemissionen im Bereich der ultrafeinen und feinen Partikel zu untersuchen. Die hier vorgestellten Messungen decken immer einen Bereich zwischen 10 und 1000 nm ab. Dieser Größenbereich ist in zwei Teilbereiche unterteilbar. Von 10 bis ca. 40 nm gehören die Partikel zu einem von Temperatur und Verdünnung sehr stark beeinflussbaren Nukleationsbereich. Darüber befindet sich, ohne scharfe Trennlinie, der Akkumulationsbereich, der gegenüber den erwähnten Umgebungsbedingungen sehr unempfindlich ist¹⁵⁶. In Abbildung 5-53 ist die prozentuelle Abweichung der mit SMPS-Technik ermittelten Partikelanzahl in dem jeweiligen Betriebspunkt und in Abhängigkeit des eingesetzten Kraftstoffs dargestellt. Durch die Beimischung der Tenside lässt sich die Partikelanzahl in jedem der drei untersuchten Betriebspunkte um bis zu 36% reduzieren.

¹⁵⁶ Hall, Stradling, Zemroch, Rickeard, Mann, Heinze, Martini, Hagemann, Rantanen and Szendefi, 2000.

⁹⁶ Schneider, 2006.

Die Anzahl der Partikel im Mikroemulsionsbetrieb ist stark betriebspunktabhängig und kann besonderes im Niederlastbereich das Hundertfache der Partikelanzahl im Dieselbetrieb überschreiten (Betriebspunkt $n = 1200 \text{ min}^{-1}$, $M = 88 \text{ Nm}$).

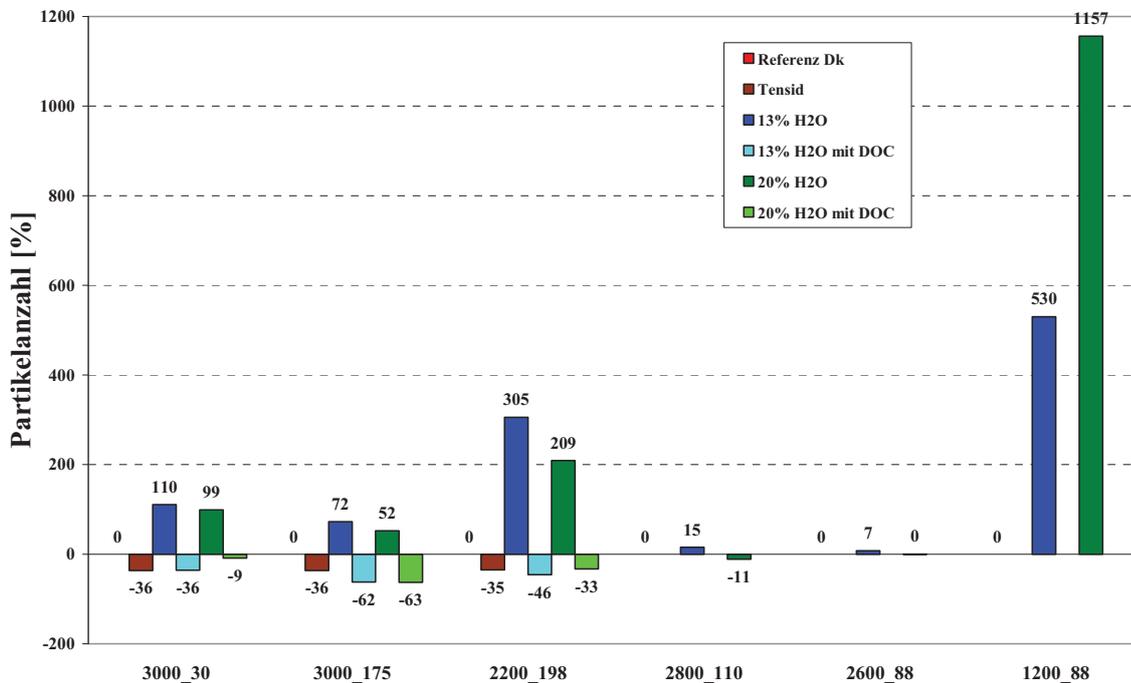


Abbildung 5-53: Relativer Vergleich Partikelanzahl (SMPS-Messungen) in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxidationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Die Partikelgrößenverteilung liefert interessante Ergebnisse. In dem oben genannten Betriebspunkt $n = 1200 \text{ min}^{-1}$, $M = 88 \text{ Nm}$ mit der hundertfachen Partikelanzahl ist eine deutliche Verschiebung des Partikeldurchmessers im Mikroemulsionsbetrieb zu kleineren Werten zu beobachten (Abbildung 5-54). Im Akkumulationsbereich, der bei Partikelemissionen im Dieselbetrieb bei ca. 80 nm liegt, finden sich nur wenige Partikel im Vergleich zu einem deutlich ausgeprägten Maximum bei einem elektrischen Mobilitätsdurchmesser von ca. 40-50 nm im Mikroemulsionsbetrieb mit 20 Gew.% Wasser und ca. 30-40 nm mit 13 Gew.% Wasser im Kraftstoff.

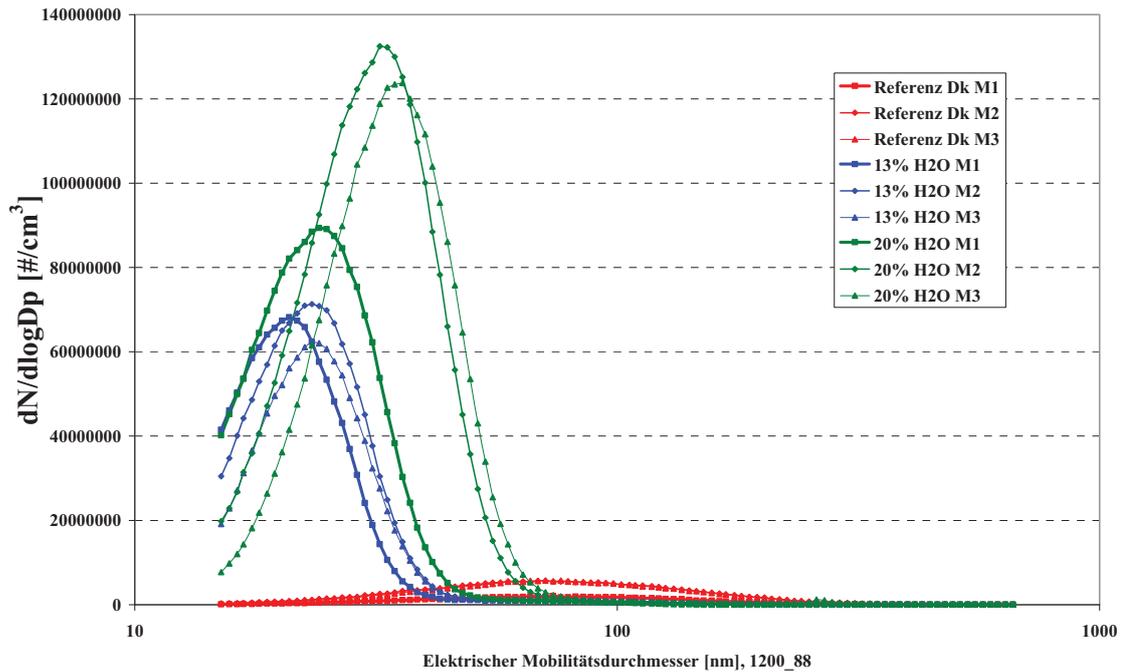


Abbildung 5-54: Partikelgrößenverteilung (SMPS-Messungen) mit unterschiedlichen Kraftstoffen im Betriebspunkt $n = 1200 \text{ min}^{-1}$, $M = 88 \text{ Nm}$.

Eine ähnliche Partikelgrößenverteilung findet man im Betriebspunkt $n = 2800 \text{ min}^{-1}$, $M = 110 \text{ Nm}$ (Abbildung 5-55). Aufgrund der kleineren Partikelanzahl sind die Maxima bei der Auftragung besser aufgelöst und es wird im Mikoremulsionsbetrieb ein kleines lokales Maximum im Akkumulationsmodus beobachtet. Die größte Anzahl der Partikel liegt jedoch im Nukleationsbereich. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Emulsionskraftstoffen von *Mathis et al.*²² beobachtet und beim Einsatz der schmierfähigkeitverbessernden Additive im Niederlastbereich des Motors von *Vaaraslahti et al.*¹⁵⁷. Eine plausible Erklärung für die Bildung der Partikel im Nukleationsmodus ist noch nicht geliefert. Zu den am meisten untersuchten Prozessen zählt die Nukleation der wässrigen Schwefelsäure^{158, 159}. In den hier diskutierten Ergebnissen können einige Ansätze für die Erklärung der drastisch steigenden Partikelanzahl im Nukleationsbereich vorgeschlagen werden. Im Betrieb des Motors mit Dieselkraftstoff werden Rußpartikel gebildet, die als Kondensationskeime für die emittierten unverbrannten Kohlenwasserstoffe dienen. Dafür würden die Untersuchungen der Verteilung der Funktionalitäten an der Oberfläche des Rußes sprechen, die an der Technischen Universität

²² Mathis, Mohr, Kaegi, Bertola and Boulouchos, 2005.

¹⁵⁷ Vaaraslahti, Keskinen, Giechaskiel, Solla, Murtonen and Vesala, 2005.

¹⁵⁸ Tobias, Beving, Ziemann, Sakurai, Zuk, McMurry, Zarling, Waytulonis and Kittelson, 2001.

¹⁵⁹ Vaaraslahti, Virtanen, Ristimäki and Keskinen, 2004.

in Wien in der Arbeitsgruppe *H. Grothe* durchgeführt wurden¹⁶⁰⁻¹⁶³. Somit resultiert eine kleinere Anzahl größerer Partikel im Dieselbetrieb. Im Betrieb mit der Mikroemulsion werden, wie aus den oben beschriebenen Untersuchungen hervorgeht, keine Rußteilchen gebildet. In dem mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen übersättigten Abgas fehlen somit die Kondensationskeime. Folglich kommt es bei Änderung der Temperatur zu homogener Keimbildung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe in der Gasphase und teilweise zu heterogener Keimbildung der polaren Moleküle an den Asche-Teilchen, zu denen Salze, Metalloxide usw. gezählt werden können. Es bedarf also weiterer detaillierter Untersuchungen der Keimbildungsprozesse und der chemischen Zusammensetzung der im Mikroemulsionsbetrieb emittierten Abgaskomponenten.

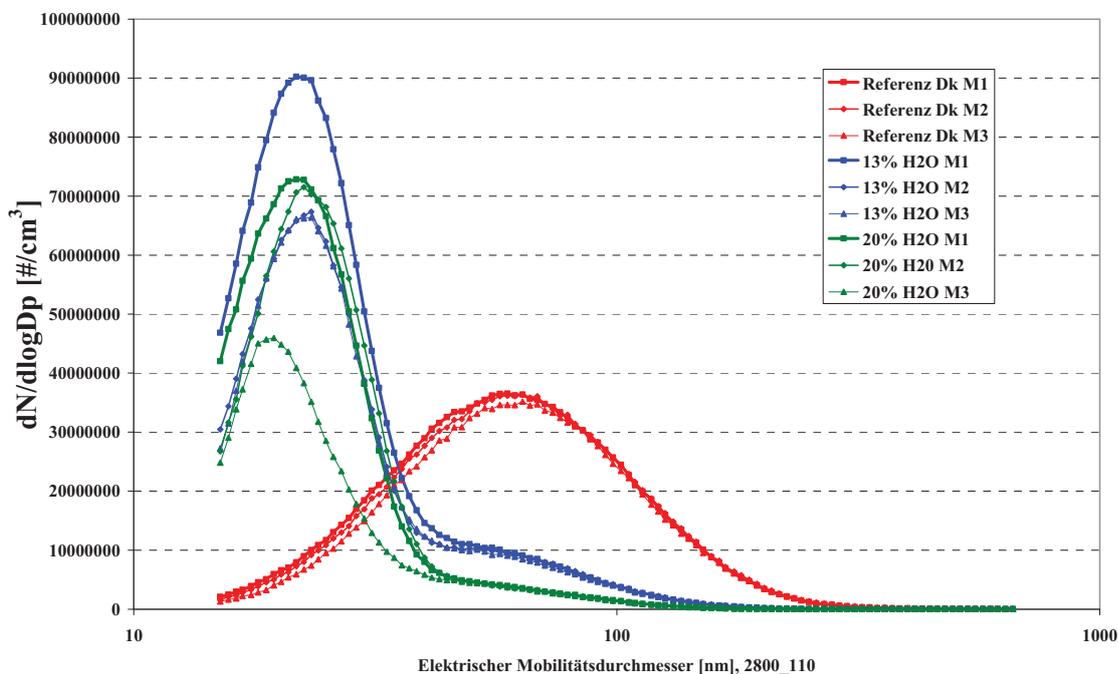


Abbildung 5-55: Partikelgrößenverteilung (SMPS-Messungen) mit unterschiedlichen Kraftstoffen im Betriebspunkt $n = 2800 \text{ min}^{-1}$, $M = 110 \text{ Nm}$.

Der Einsatz des Oxidationskatalysators im Mikroemulsionsbetrieb (Abbildung 5-56) führt zum einen zur Reduktion der Partikelanzahl und zum anderen zur Verkleinerung des Durchmessers. Ähnliche Effekte auf die Partikelgrößenverteilung beim Einsatz der Oxidationskatalysatoren wurden von *Vaaraslahti et al.*¹⁶⁴ beobachtet. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den oben diskutierten Ansätzen. Die Masse der unverbrannten

¹⁶⁰ Muckenhuber and Grothe, 2004.

¹⁶¹ Muckenhuber and Grothe, 2006.

¹⁶² Muckenhuber and Grothe, 2007.

¹⁶³ Sadezky, Muckenhuber, Grothe, Niessner and Poschl, 2005.

¹⁶⁴ Vaaraslahti, Ristimäki, Virtanen, Keskinen, Giechaskiel and Solla, 2006.

Kohlenwasserstoffe wird im DOC minimiert, und somit werden auch weniger fluide Partikel gebildet. Das Tensid-Diesel Gemisch reduziert aufgrund des vergrößerten Sauerstoffanteils die Partikelanzahl aber nicht den Durchmesser, es wird also zum Teil noch Dieselruß gebildet.

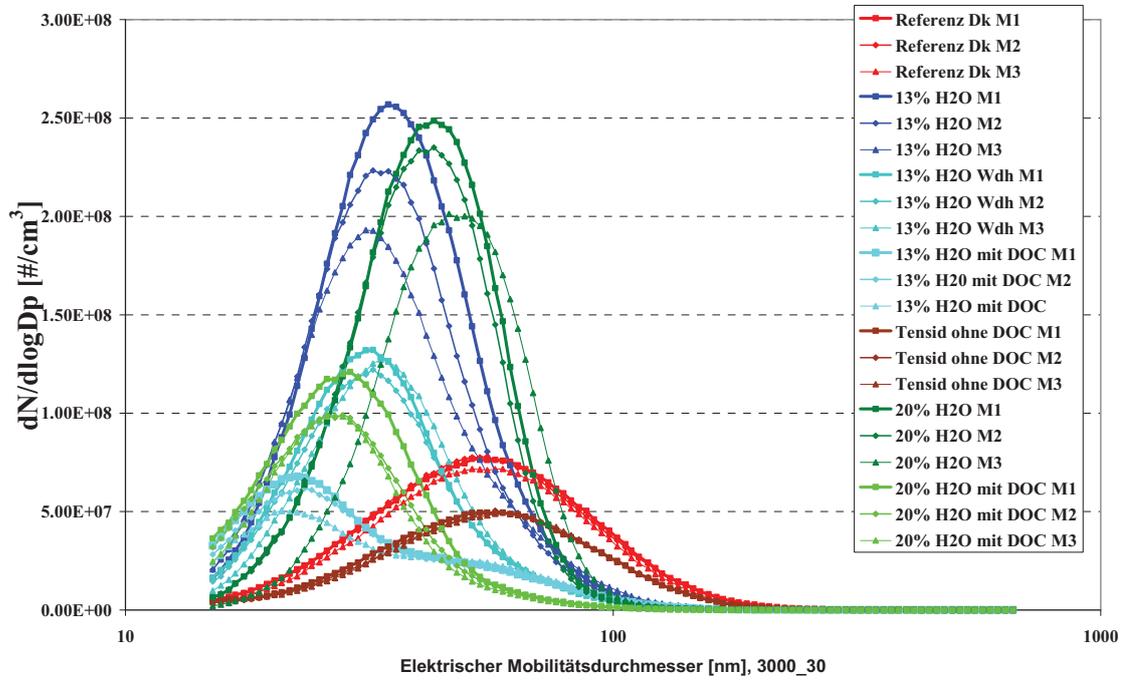


Abbildung 5-56: Partikelgrößenverteilung (SMPS-Messungen) mit unterschiedlichen Kraftstoffen im Betriebspunkt $n = 3000 \text{ min}^{-1}$, $M = 30 \text{ Nm}$.

Die Messungen des Ausstoßes der unverbrannten Kohlenwasserstoffe sind eindeutig (Abbildung 5-57). Je niedriger die Last, desto mehr HC's werden im Mikroemulsionsbetrieb gebildet. Im Betriebspunkt $n = 1200 \text{ min}^{-1}$, $M = 88 \text{ Nm}$ zeigt der Oxidationskatalysator in Verbindung mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit 20 Gew.% Wasser eine ungenügende Reduktion der HC-Emissionen. Wahrscheinlich wird die Betriebstemperatur des Oxidationskatalysators aufgrund der verminderten Temperatur des Abgases unterschritten, was mit den Ergebnissen der Messungen der Kohlenmonoxidemissionen bekräftigt wird (Abbildung 5-58).

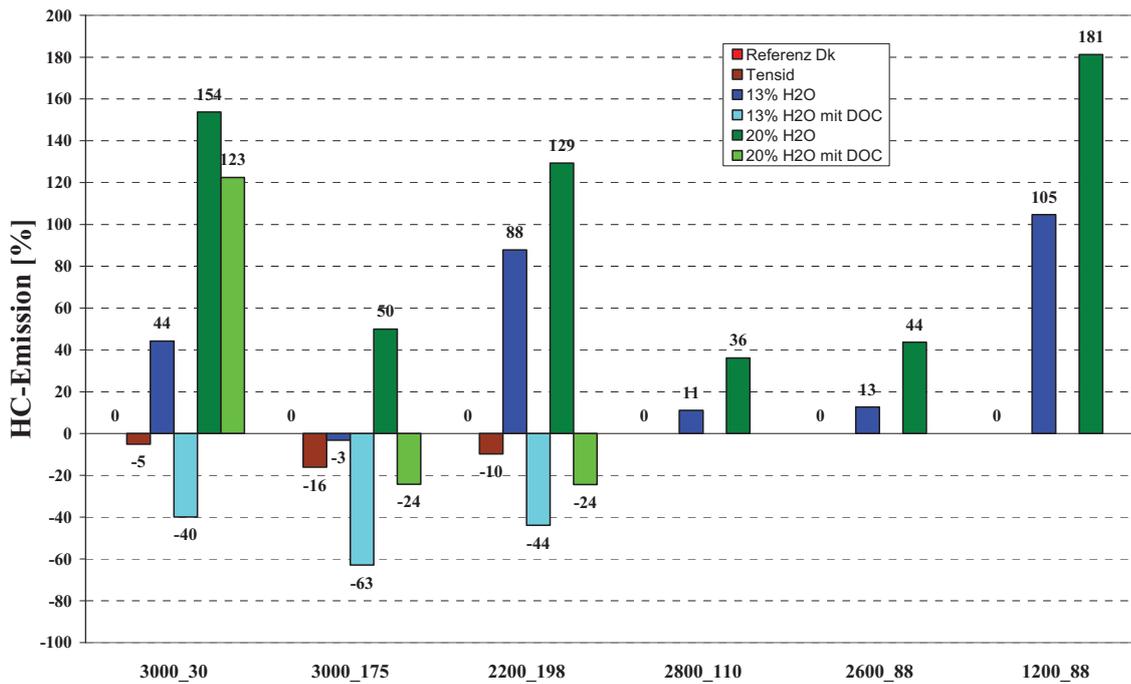


Abbildung 5-57: Relativer Vergleich der HC-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

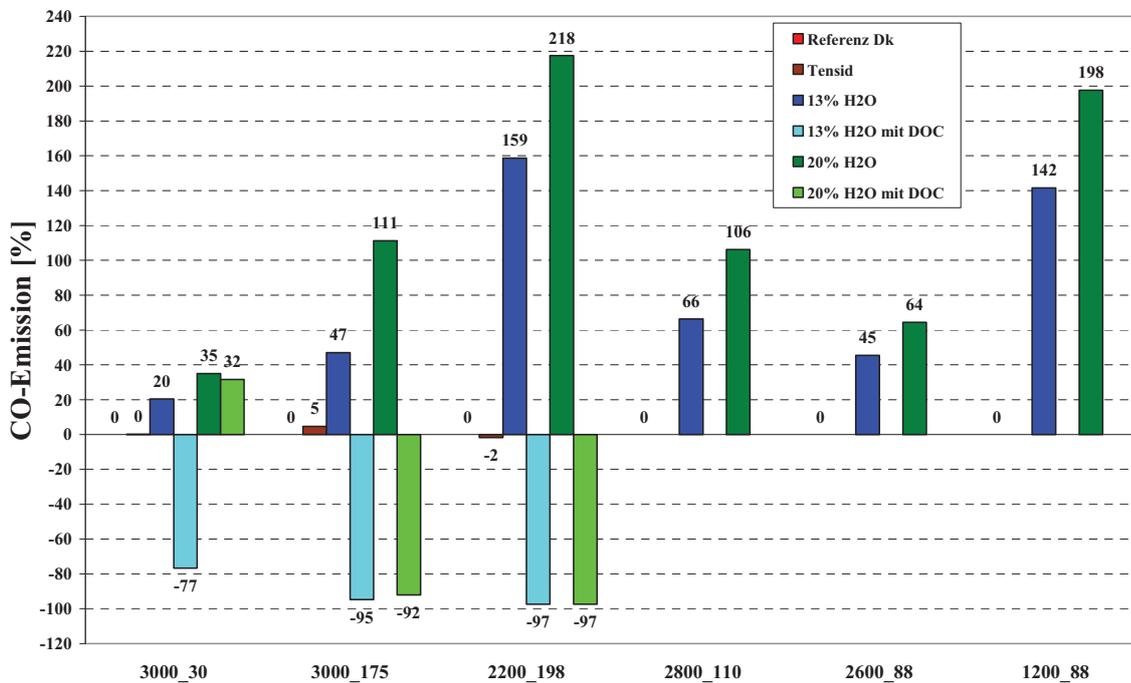


Abbildung 5-58: Relativer Vergleich des Anteils der CO-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Die Stickoxidemissionen lassen sich mit den wasserhaltigen mikroemulgierten Kraftstoffen bei hohen Lasten von 2 bis zu 25% reduzieren (Abbildung 5-59). Im Niederlastbereich wird eine erhebliche Steigung der NO_x-Werte beobachtet. Zum Teil ist diese Steigung durch die Erhöhung des Stickstoffanteils im Kraftstoff erklärbar. Die Bildung des thermischen NO muss aufgrund der tieferen Verbrennungstemperaturen weitgehend minimiert sein, daher kommt wahrscheinlich der radikalische NO-Bildungsmechanismus zum Tragen.

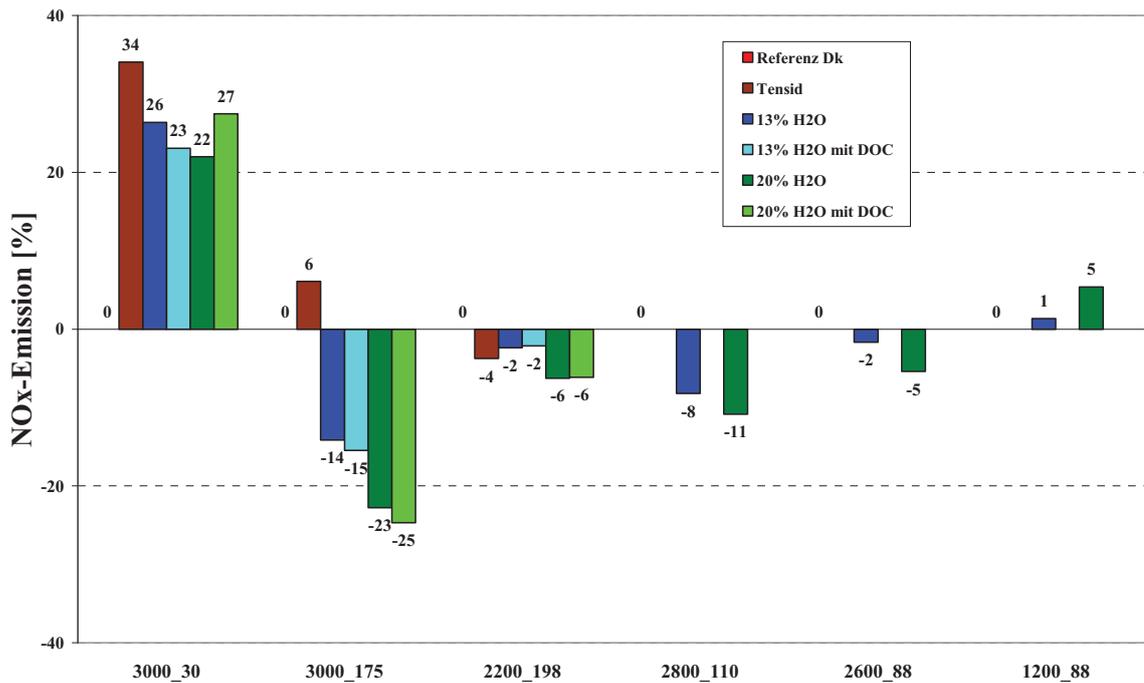


Abbildung 5-59: Relativer Vergleich des Anteils der NO_x-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxidationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

6 Zusammenfassung

In bilateralen Kooperationen zwischen jeweils dem Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln, dem Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik (FIF) Dresden, den Fachhochschulen Trier und Köln und der Technischen Universität Karlsruhe wurden vielfältige Untersuchungen zu Mikroemulsionskraftstoffen hinsichtlich Schadstoffausstoß, Verbrauch, Optimierung motorischer Parameter, Entwicklung neuer Einspritz- und Abgasnachbehandlungstechnologien und nicht zuletzt der Optimierung der Wasser-Diesel Mikroemulsionen selbst durchgeführt.

Für die Formulierung einsatzfähiger Mikroemulsionskraftstoffe wurden im ersten Schritt die von *Nawrath*⁵¹ und *Rottländer*⁵² formulierten Wasser-Kraftstoff Mikroemulsionen analysiert. Die hohe Effizienz, die gewünschte Temperaturlage des ersten Systems (Abbildung 3-3), sowie die durch Teilneutralisation der Ölsäure erreichte maximale Ausdehnung des Einphasengebiets von 20°C bis 90°C (Abbildung 3-4) wurden als wichtige Kriterien für die weitere Formulierung der mikroemulgierten Kraftstoffe aufgefasst. Der Einsatz des ionischen, auf Ölsäure und Aminbase basierenden, Tensides mit einem optimierten Neutralisationsgrad in Verbindung mit einem nichtionischen Cotensid erlaubte die Formulierung hocheffizienter und ab einem Tensidmassenbruch von $\gamma = 0.10$ in einem Temperaturbereich von mindestens 0°C bis 100°C temperaturinvarianter Systeme des Typs: Wasser/gefrierpunktniedrigende Komponente – Kraftstoff – Ammoniak/Aminbase/Ölsäure/nichtionisches Cotensid. In einem Tensid-Screening auf Basis des Standardsystems Wasser – Diesel – Lutensol[®]TO5 ($\hat{=}$ C₁₃E₅, BASF) wurden effizientere, hydrophobere, nichtionische, biogene alternativen Cotenside, wie das Zuckertensid TEGO[®] SMO V (Abbildung 3-20), das ethoxylierte Ölsäureamin Walloxen OA 20(C₁₈NE₂) (Abbildung 3-22), die ethoxylierten Ölsäureamide Wallamid

⁵¹ Nawrath, 2007.

⁵² Rottländer, 2007.

OD/E(C₁₈(=O)NE₂) (Abbildung 3-23) und Wallamid KM(C₁₄(=O)NE₁) (Abbildung 3-24) ermittelt und anschließend in die endgültigen Formulierungen eingesetzt.

Die Untersuchungen des Einflusses der gefrierpunktniedrigenden ein- und mehrwertigen Alkohole auf das Phasenverhalten nichtionischer Mikroemulsionen lieferten aufschlussreiche Informationen zur Verschiebung und Formänderung der Phasengrenzen des Standardsystems und der temperaturinvarianten Systeme bezüglich der Temperatur- und der Tensidmassenbrüche (vgl. Kapitel 3.3 und 3.4).

In systematischen Untersuchungen wurde der Einfluss der für die *in situ* Herstellung des ionischen Tensides verwendeten Aminbasen auf das Phasenverhalten der temperaturinvarianten Systeme studiert. Es wurde festgestellt, dass mit steigender Größe des Gegenions von Ammoniak über Ethanolamin bis hin zu sterisch anspruchsvollem DABCO die Effizienz des Systems drastisch abnimmt. Die Erhöhung des Neutralisationsgrades des Oleats mit allen Basen führt bei geringer Effizienzsteigerung zu verstärkt auftretenden flüssigkristallinen Phasen. Bei Beibehaltung des niedrigen Neutralisationsgrades (<70%) konnte die Effizienz der temperaturinvarianten Systeme durch Einsatz eines geeigneten nichtionischen Cotensides um bis zu 50% verbessert werden (vgl. Kapitel 3.6.1). In den anschließenden Strukturuntersuchungen mit Kleinwinkelneutronenstreuung konnte die tröpfchen- und zylinderförmige Geometrie der im Dieselmotor dispergierten wässrigen Komponenten nachgewiesen werden.

Am Beispiel der drei effizienten und temperaturinvarianten Systeme:

- H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$ und $\gamma = 0.11$ (Abbildung 3-19);
- H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/ TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$; und $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.15$ (Abbildung 3-31);
- H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20, mit $\alpha = 0.80$; $\psi = 0.20$ und $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.11$ (Abbildung 3-38);

wurden Wasser-Diesel-Mikroemulsionen mit variierenden Wasseranteilen hergestellt und an Motor- und Rollprüfständen untersucht.

In allen Fällen wurde eine Reduktion der Ruß-Emissionen und betriebspunktabhängig anderer Schadstoffe wie Stickoxide, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid festgestellt. Der Einfluss der innermotorischen Parameter auf den Mikroemulsionsbetrieb ergab einen breiteren Toleranzbereich des Ruß-NO_x-Trade-Offs bei der Erhöhung der AGR-Rate, des Einspritzdruckes und der Vorverlagerung des

Einspritzbeginns mit steigenden Wasseranteilen. Bereits in auf Dieselkraftstoff abgestimmten Verbrennungsmotoren werden mit Mikroemulsionskraftstoffen drastische Verbesserungen des Emissionsverhaltens bei einer gleichzeitigen Steigerung des Wirkungsgrades erreicht.

Im Vergleich von mikroemulgiertem und emulgiertem Kraftstoff konnten deutliche Differenzen beim Verdampfen der Kraftstofftröpfchen während der Gemischbildung im Brennraum, nämlich das Fehlen des Mikroexplosionsphänomens beim Mikroemulsionskraftstoff, das man aufgrund der nanometer-großen Wasserdomänen erwartet hätte, in Simulationsexperimenten an der TU Karlsruhe festgestellt werden. Die Auswirkungen dieser numerischen Untersuchungen konnten in einer Reihe motorischer Tests mit Emulsionen und Mikroemulsionen in der im Mikroemulsionsbetrieb dominierenden Ruß-Absenkung und im Emulsionsbetrieb niedrigeren Stickoxidemissionen verfolgt werden.

Die detaillierten, am Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik (FIF) Dresden durchgeführten, Untersuchungen der Partikelemissionen gaben aufschlussreiche Information über die Zusammensetzung der emittierten Partikel im Mikroemulsionsbetrieb. Die zum größten Teil aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen bestehenden Partikel konnten im Betrieb mit einem Dieseloxydationskatalysator signifikant reduziert werden. Damit wurde die effiziente über 90%-ige Minderung des Ruß-Ausstoßes im Motorbetrieb mit Mikroemulsionskraftstoffen bewiesen.

7 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden einsatzfähige, temperaturinvariante und effiziente Mikroemulsionen auf Basis fossiler und biogener Kraftstoffe entwickelt. Zahlreiche motorische Untersuchungen haben das Potential der Mikroemulsionstechnologie hinsichtlich der Absenkung von Schadstoffemissionen aufgezeigt. Bereits in auf Dieselkraftstoff abgestimmten Verbrennungsmotoren erreichen Mikroemulsionskraftstoffe drastische Verbesserungen des Emissionsverhaltens bei einer gleichzeitigen Steigerung des Wirkungsgrades. Eine Einstellung des Motors auf Mikroemulsionskraftstoffe eröffnet ein weites Optimierungspotential. Durch die beobachtete Absenkung der Verbrennungstemperatur und den „sanfteren“ Druckverlauf bei der Verbrennung können die Motorkomponenten aus neuen, leichteren Materialien konstruiert werden. Auch muss weniger Abwärme vom Motorblock über das Kühlsystem abgeführt werden. Leistungsaufwendige Abgasnachbehandlungssysteme können aufgrund der geringeren Schadstoffmengen ökonomischer ausgelegt werden.

Die Untersuchungen des Phasenverhaltens lieferten neue Ansätze sowohl für die weitere Optimierung der Mikroemulsionskraftstoffe als auch für die Grundlagenforschung im Bereich der Kolloidchemie. Durch Nutzung der Synergie-Effekte, die zwischen den unterschiedlichen molekularen funktionellen Gruppen in den hydrophilen tensidischen Kopfgruppen auftreten, und unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Amphiphile mit der wässrigen und öligen Komponenten, kann die Effizienz der Mikroemulsionen deutlich verbessert werden. Der Einsatz geeigneter, amphiphiler Blockcopolymere kann ebenfalls zu Effizienzsteigerung der Kraftstoffmikroemulsionen führen. Des Weiteren sollen verbrennungsverbessernde Additive, die Zündwilligkeit der mikroemulgierten Kraftstoffe steigern, eingesetzt und die Auswirkung auf das Abgasverhalten und die Leistung des Motors untersucht werden. Hier kommen unterschiedliche öl- und wasserlösliche (organische und anorganische) Nitrate und Peroxide in Frage. Die Versuche mit Wasserstoffperoxid zeigten eine Instabilität der

Mikroemulsion aufgrund der hohen Reaktivität dieser Substanz. Daher sollte auf Peroxoverbindungen mit einer sterisch abgeschirmten peroxidischen Bindung zurückgegriffen werden ¹⁶⁵.

Durch Ausweitung der Mikroemulsionstechnologie auf Schweröl kann die Auslegung der Abgasnachbehandlungssysteme für Schiffsmotoren wesentlich ökonomischer und einfacher gestaltet werden. In der Schifffahrt werden Mitteldestillate (Dieselkraftstoff, DIN EN 590) oder Schweröle (ISO 8216, ISO 8217) eingesetzt. Schweröl besteht zum Teil aus nichtpolaren Komponenten wie Alkanen, Alkenen, Cycloalkanen, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und hochmolekularen polaren Spezies wie Harzen (resins) sowie Asphaltene. Asphaltene bestehen überwiegend aus Schichten kondensierter aromatischer Verbindungen, die miteinander über aliphatische Ketten verbunden sind. In den Asphaltene sind viele Heteroatome wie Stickstoff und Schwefel und auch Spuren von Metallen wie Nickel und Vanadium enthalten. Harze haben einen den Asphaltene ähnlichen strukturellen Aufbau, eine niedrigere molare Masse, höheres Wasserstoff/Kohlenstoff Massenverhältnis und niedrigeren Anteil an anderen Heteroatomen. Aufgrund der in der Struktur von Harzen und Asphaltene enthaltenen hydrophilen funktionalen Gruppen, sind beide Spezies grenzflächenaktiv. Asphaltene haben Emulsionsstabilisierende und Harze dagegen emulsionsdestabilisierende Eigenschaften ¹⁶⁶. Bei der Formulierung einer Mikroemulsion aus so einem hochmolekularen Gemisch, sollen an erster Stelle systematische Untersuchungen der einzelnen Bestandteile und ihren Einfluss auf ein bekanntes Mikroemulsions-Basissystem durchgeführt werden. Für die Extraktion der einzelnen Schwerölkompnenten kann ein Verfahren, bekannt unter dem Namen SARA Separation ¹⁶⁷ angewandt werden. Die Fähigkeit der hochmolekularen Verbindungen wie Asphaltene sich in der Grenzfläche zwischen polaren und nichtpolaren Phasen anzulagern kann eventuell durch synergetische Effekte in der Wechselwirkung mit anderen ebenfalls grenzflächenaktiven Substanzen verstärkt und die Effizienz der Mikroemulsion auf diesem Weg verbessert werden.

Eine differenzierte, betriebspunktabhängige Wasserdosierung ist durch ein on-board Mischsystem realisierbar. Die Entwicklung von Mischungen im Hochdruckbereich des Einspritzsystems betreiben wir bereits an der FH Trier. In einer solchen Konstruktion

¹⁶⁵ Hinrichs, 2005.

¹⁶⁶ Gafonova and Yarranton, 2001.

müssen effiziente Mikroemulsionen mit einer schnellen Kinetik eingesetzt werden. Das Kriterium Temperaturinvarianz nimmt eine untergeordnete Stellung ein, denn die Mikroemulsion wird nach Bedarf hergestellt und sofort verbraucht. Daher kann auf die Aufweitung des Einphasengebiets verzichtet werden, wodurch eine höhere Effizienz des Systems erreicht wird. Eine solche motornahe Mischkonstruktion kann durch die Umproportionierung an weitere Maschinen angepasst werden:

- Wasserfahrzeuge: Boote, Binnenschiffe, Küsten- und Hochseeschiffe.
- Landfahrzeuge: Straßenfahrzeuge (Busse, LKW, NKW), Off-Road-Fahrzeuge, Schienenfahrzeuge.
- Landwirtschaftliche Maschinen und Fahrzeuge.
- Gewerbe- und Industrieanwendungen: Baumaschinen, Förder- und Hebeanlagen, Schlepper, Zugmaschinen.

Stationäre Motoranlagen wie Motorenkraftwerke, Blockheizkraftwerke (BHKW), Elektroaggregate, Notstromaggregate und Versorgungsanlagen können problemlos mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit konstantem Wasseranteil betrieben werden.

8 Anhang

8.1 Verwendete Substanzen

Tabelle 8-1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Substanz	Zusammensetzung	Hersteller	M / g/mol	Reinheit
Ammoniak	NH ₃	VWR	17.03	32.00 %
Ammoniumnitrat	NH ₄ NO ₃	Merck	80.04	≥ 99.00 %
BtL (Biogas to Liquid)		BioPar		Technisch
C ₈ E ₃	C ₁₄ H ₃₀ O ₄	Bachem	262.39	99.50 %
Deuteriumoxid	D ₂ O	Euriso-top	20.03	99.97 %
Dehydol [®] LS 4 N	C ₂₁ H ₄₄ O ₅	Cognis	376.65	Technisch
Diazabicyclo[2.2.2]octan	C ₆ H ₁₂ N ₂	Merck	112.18	≥ 98.00 %
Diesel-Kraftstoff		ARAL, SHELL		Technisch
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Merck	46.07	≥ 99.50 %
Ethanolamin	C ₂ H ₇ ON	Merck	61.08	≥ 99.00 %
Ethanol- <i>d</i> 6	C ₂ D ₆ O	SIGMA ALDRICH	52.02	99.50 %
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	Merck	62.07	98.00 %
Emuldac AS 3.5	~ C ₂₆ H ₅₄ O ₅	SASOL	~446.70	Technisch
Emuldac AS 11	~ C ₄₀ H ₈₂ O ₁₂	SASOL	~755.21	Technisch
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	Cognis	92.09	99.50 %
Lutensol [®] TO5	~ C ₂₃ H ₄₈ O ₆	BASF	~420.62	Technisch
Marlophen NP 4	C ₂₃ H ₄₀ O ₅	SASOL	~396.56	Technisch
Methanol	CH ₃ OH	Merck	32.04	≥ 99.90 %
<i>n</i> -Dekan	C ₈ H ₁₈	Merck	142.29	≥ 99.00 %
Ölsäure (Edenor NRA)	~ C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Cognis	~282.46	Technisch
RME	~ C ₁₉ H ₃₆ O ₂	ARAL		Technisch
TEGO [®] SMO V	~ C ₂₄ H ₄₄ O ₆	EVONIK	~428.68	Technisch
TEGO [®] SMO 80 V	~ C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	EVONIK	~1309,6 6	Technisch
WALLAMID KM	C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	WALL CHEMIE	~243.39	Technisch
WALLAMID OD/E	~ C ₂₂ H ₄₃ NO ₃	WALL CHEMIE	~369.00	Technisch
WALLOXEN NO 40	C ₂₃ H ₄₀ O ₅	WALL CHEMIE	~396.56	Technisch
WALLOXEN NO 60	C ₂₇ H ₄₈ O ₇	WALL CHEMIE	~484.74	Technisch
WALLOXEN NO 90	C ₃₃ H ₆₀ O ₁₀	WALL CHEMIE	~616.92	Technisch
WALLOXEN OA 20	~ C ₂₂ H ₄₄ NO ₂	WALL CHEMIE	~354.59	Technisch
WALLOXEN TR 40	C ₂₁ H ₄₄ O ₅	WALL CHEMIE	~376.65	Technisch
WALLOXEN TR 60	C ₂₅ H ₅₂ O ₇	WALL CHEMIE	~464.76	Technisch
WALLOXEN TR 90	C ₃₁ H ₆₄ O ₁₀	WALL CHEMIE	~596.94	Technisch
Wasser	H ₂ O	-	18.02	Bidestilliert
Wasser	H ₂ O	-	18.02	Destilliert

8.2 Messmethoden und Auswertung

8.2.1 Phasenverhalten

Untersuchungen von *Komplexen Fluiden* beginnen in der Regel mit der Bestimmung des Phasenverhaltens. Dafür werden die Substanzen in ein ca. 15 cm³ fassendes graduiertes Reagenzglas mit flachem Boden, ausgestattet mit einem Rührmagneten, eingewogen. Nach Verschließen mit einem Polyethylenstopfen, wird das Reagenzglas in ein temperierbares durchsichtiges Wasserbad (Aquarium) gehängt. Durch die Kombination eines Einhängethermostaten DC 3 der Firma Haake (Karlsruhe, Deutschland) mit einem Kältethermostaten Rk 20 der Firma Lauda (Lauda-Königshofen, Deutschland) kann die Wasserbadtemperatur zwischen 0 und 100 °C variiert und auf ± 0.02 °C genau eingestellt werden.

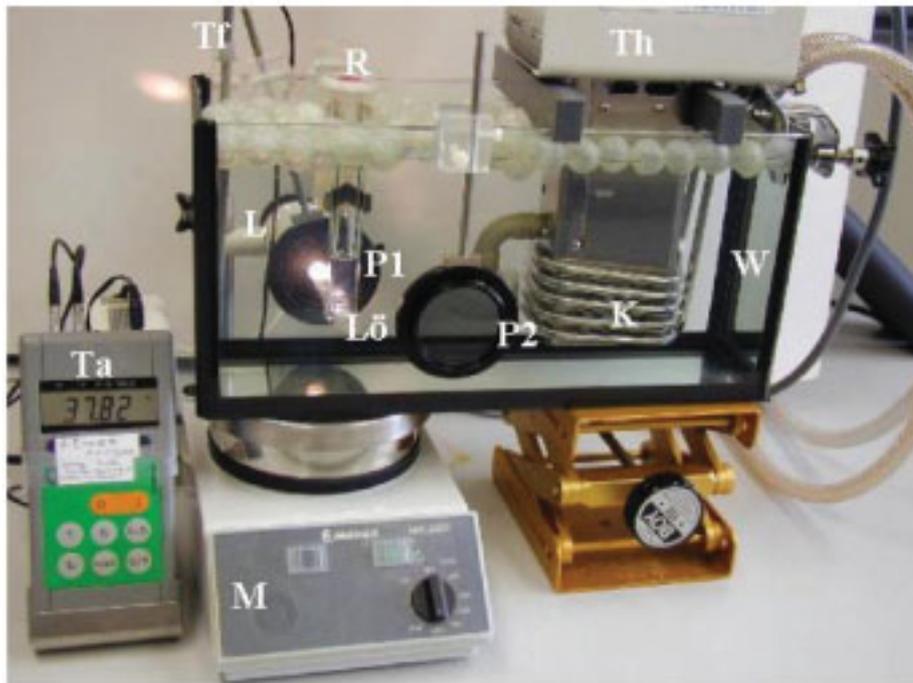


Abbildung 8-1: Reagenzglas R mit Wasser/Öl-Tensid-Lösung L₀ im Wasserbecken W mit Einhängethermostat Th und Kühlenschlange K. Die mit einem Kältethermostaten (nicht im Bild) verbundene Kühlenschlange K dient der schnellen Ab- bzw. Gegenkühlung. Die Lösung L₀ kann mit einer Mikroskopierlampe L beleuchtet und mit dem Magnetrührer M gerührt werden. Die Temperatur wird mit dem Temperaturfühler Tf bestimmt und auf der Anzeige Ta angegeben. Bei Bedarf kann mit den Polarisatoren P1 und P2 die Anisotropie der Lösung L₀ untersucht werden.

Während der Temperatureinstellung des Wasserbades wird die Probe gerührt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes kann der Magnetrührer ausgestellt und die Probe optisch untersucht werden. Dafür wird die Probe mit einer Mikroskopierlampe beleuchtet und sowohl im Durchlicht wie im Streulicht untersucht. Zum Erkennen von anisotropen Phasen können Polarisatoren benutzt werden. Die Messung der Phasenübergänge des

Systems als Funktion der Temperatur wird mit einer Genauigkeit von typischerweise ± 0.05 °C durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 8-1 zu sehen.

Definitionen

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

Tensidmassenbruch :

$$\gamma = \frac{m_C}{m_{\text{ges}}}$$

Cotensid - Tensid - Mischungsverhältnis :

$$\delta = \frac{m_{\text{Cotensid}}}{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Cotensid}}}$$

Öl - Wasser - Massenbruch :

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

Wasseradditive :

Salzmassenanteil im Wasser :

$$\varepsilon = \frac{m_E}{m_A + m_E}$$

Ethanolmassenanteil im Wasser:

(auch Methanol, Ethanol, Glycerin etc.)

$$\psi = \frac{m_Y}{m_A + m_Y}$$

A bezeichnet dabei das Wasser inklusive aller Zusätze :

$$m_A = m_{\text{Wasser}} + m_E + m_Y$$

8.2.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)

Neutronenstreuung ermöglicht durch die kleinen Wellenlängen ($\lambda \approx 6 \text{ \AA}$) und die Möglichkeit der Kontrastvariation die detaillierte Bestimmung von Größe und Struktur der Mikroemulsionen. Nach einem positiv bewerteten Proposal „*Microstructure of Water-Diesel Microemulsions*“¹⁶⁸ stand die Messzeit am Forschungsreaktor *FRM II* in München zur Verfügung. Die Messungen selbst fanden am Experiment KWS-2 des *Jülich Center for Neutron Science (JCNS)*, das in der Neutronenleiterhalle des *FRM II* aufgebaut ist, statt.

Die aus einer Kernreaktion gewonnenen Neutronen werden zunächst in schwerem

¹⁶⁸ Bemert, Engelskirchen, Sottmann and Strey, 2007.

Wasser (D₂O) moderiert (abgebremst). Um sie für die Kleinwinkelneutronenstreuung verwenden zu können, werden die Neutronen noch weiter in flüssigem Deuterium (D₂) bei 20 K moderiert, bis ihre *de Broglie*-Wellenlänge 3 – 40 Å beträgt. Solche langsamen, so genannten kalten Neutronen werden über einen Nickel-beschichteten Neutronenleiter dem Experiment KWS-2 zur Verfügung gestellt. Zum Monochromatisieren der Neutronenstrahlung wird ein Geschwindigkeitsselektor der Firma Dornier eingesetzt. Für die Streuexperimente wurden Neutronen einer *de Broglie*-Wellenlänge von 4.5 Å oder 12 Å verwendet. Der Neutronenstrahl wird nach dem Monochromatisieren mit Hilfe eines 20 m langen Kollimator- und Aperturblendensystems fokussiert und trifft dann auf die Probe, in der die Streuung stattfindet. In der Detektorröhre befindet sich ein 60 cm × 60 cm großer Neutronendetektor mit 128 × 128 Detektorpixeln, vor dem ein Beamstopp aus Cadmium montiert ist, um den Detektor vor einer Zerstörung durch den Primärstrahl zu schützen. Der Detektorabstand kann von 1.90 m bis 8.00 m variiert werden, um verschiedene Winkelbereiche aufzunehmen.

Die winkelabhängige Streuintensität entsteht durch Interferenz der gestreuten Strahlung. Das Prinzip der Streuung ist in Abbildung 8-2 dargestellt.

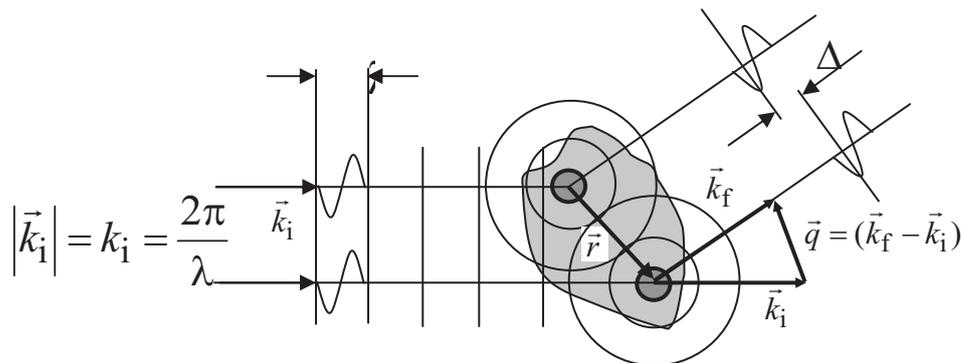


Abbildung 8-2: Schematische Darstellung der Streuung¹⁶⁹. Die elastisch gestreuten Neutronen werden in alle Richtungen gestreut. Durch Interferenz dieser sekundären Strahlung entsteht das typische ringförmige Interferogramm, das im Folgenden radial gemittelt und in Abhängigkeit vom Streuvektor \vec{q} dargestellt wird.

Die Streukurve, die das Kleinwinkelneutronenstreuexperiment liefert, ist eine vom Streuvektor \vec{q} abhängige absolute Intensitätsfunktion $I(q)$. Diese Intensitätsfunktion entsteht durch die Interferenz aller einzelnen gestreuten Neutronen. Der Streuvektor ist dabei die Differenz zwischen dem gestreuten Wellenvektor \vec{k}_f und dem ungestreuten Wellenvektor \vec{k}_i . Mit der Messanordnung lässt sich immer nur ein Teilbereich des Streuvektors hoch aufgelöst betrachten. Da der Streuvektorbetrag q per Definition mit der Wellenlänge und dem Streuwinkel zusammenhängt, lassen sich durch Variation des

¹⁶⁹

Foster, August 2006.

Detektorabstandes (andere Winkelauflösung) und der Wellenlänge verschiedene Bereiche von q betrachten.

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (8.1)$$

Die Rohdaten der Messungen für jeden q -Bereich werden zu Teilstreukurven radial gemittelt. Um die einzelnen Teilstreukurven zu einer versatzfreien und auswertbaren Streukurve zusammenzufügen, werden sie mit Hilfe von Leer- und Eichmessungen in absolute Intensitäten umgerechnet. All dies geschieht durch eine Software, die im *JCNS* sowie im *Forschungszentrum Jülich* zur Verfügung steht.

Voraussetzung für die Untersuchung einer nanostrukturierten Probe, wie einer Mikroemulsion, mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung ist ein möglichst hoher Kontrast in den Streulängendichten der verschiedenen Domänen. Die Streulängendichte einer Phase bzw. einer Domäne ergibt sich aus ihrer atomaren Zusammensetzung. Dabei unterscheidet sich die Streulängendichte von Isotop zu Isotop. Weist beispielsweise Wasser (H_2O) eine Streulängendichte von $-0.56 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2$ auf, so liegt sie für schweres Wasser (D_2O) bei $6.3956 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2$. Einen ausreichenden Kontrast erhält man ab einem Unterschied in den Streulängendichten der Domänen um etwa den Faktor 5. In dieser Arbeit wurde bei allen Mikroemulsionsproben ein so genannter Bulkkontrast eingestellt, indem die im Diesel dispergierte wässrige Komponente durch das gleiche Volumen an volldeuterten Komponenten ersetzt worden war. Im Detail wurde D_2O und Ethanol d-6 verwendet. Das Glycerin wurde aufgrund der niedrigen Konzentration (16 Gew.% in der wässrigen Komponente) nicht durch das deuterierte Glycerin ersetzt.

Auswertung von Streudaten

Um aus den Rohdaten die Streukurven und letztendlich die Strukturinformationen extrahieren zu können, müssen diese aufgrund der variablen Abstände der Proben zum Detektor auf Absolutskala gebracht werden, um eine einheitliche Intensitätsskala für alle q -Bereiche gewährleisten zu können. Die absolute Streuintensität ergibt sich nach folgender Gleichung aus dem Verhältnis der Intensität der Probe (S_a) I_{S_a} zur Intensität der Wassermessung $I_{\text{H}_2\text{O}}$ multipliziert mit dem absoluten Wirkungsquerschnitt des Wassers, in den die Schichtdicken der Messküvetten von Wasser $d_{\text{H}_2\text{O}}$ und Probe d_{S_a} mit einfließen.

Zusätzlich müssen die Intensitäten des Untergrunds (Bg) I_{Bg} und leerer Zelle (EC) I_{EC} unter Berücksichtigung der Transmissionen T_{Sa} , T_{EC} und T_{H_2O} subtrahiert werden. Es ergibt sich

$$I(q) = \frac{I_{Sa} - I_{Bg} - \frac{T_{Sa}}{T_{EC}}(I_{EC} - I_{Bg})}{I_{H_2O} - I_{Bg} - \frac{T_{H_2O}}{T_{EC}}(I_{EC} - I_{Bg})} \frac{T_{H_2O} d_{H_2O}}{T_{Sa} d_{Sa}} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(H_2O). \quad (8.2)$$

Die Einheit von $I(q)$ ist dabei cm^{-1} .

Experimentelle Streukurven der Mikroemulsionen zeigen oft ein einzelnes breites Maximum der Streuintensität mit einem q^{-4} Abfall bei großen q -Werten, unabhängig davon ob die zugrundeliegende Struktur bikontinuierlich oder tröpfchenförmig ist¹⁷⁰. Diese Streudaten lassen sich in guter Näherung mit nur drei Parametern nach *Teubner* und *Strey*¹²⁷ mit

$$I(q) = \frac{8\pi c_2 \langle \eta^2 \rangle / \xi_{TS}}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4}, \quad (8.3)$$

beschreiben. Die Parameter a_2 , c_1 und c_2 stehen mit der Periodizität der Wasser- bzw. Öldomänen d_{TS} und der Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} über die beiden folgenden Zusammenhänge

$$d_{TS} = 2\pi \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} - \left(\frac{c_1}{4c_2} \right) \right)^{-0.5}, \quad (8.4)$$

und

$$\xi_{TS} = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} + \left(\frac{c_1}{4c_1} \right) \right)^{-0.5}, \quad (8.5)$$

in Beziehung. Der Durchmesser einer Domäne ξ entspricht dabei der Hälfte des Wiederholungsabstands von Wasser- und Öldomäne d_{TS} für Ölvolumenbruch in der Wasser-Öl Mischung von $\phi = 0.5$ ¹³⁵. Unabhängig vom Tensidgehalt bleibt der Wiederholungsabstand der Wasser- und Öldomänen d_{TS} und damit auch die Mikrostrukturgröße $\xi_{TS} = d_{TS}/2$ praktisch unverändert. Eine Erklärung für dieses Phänomen muss noch gefunden werden.

¹⁷⁰ Strey, 1992.

¹²⁷ Teubner and Strey, 1987.

¹³⁵ Sottmann, Strey and Chen, 1997.

Eine Möglichkeit die Ordnung einer Mikrostruktur zu quantifizieren ist der Amphiphilicity Faktor ¹⁷¹

$$f_a = \frac{c_1}{\sqrt{4a_2c_2}}. \quad (8.6)$$

Für die in effizienten Systemen dominierende lamellare Phase besitzt dieser den Wert -1 . Für bikontinuierlich strukturierte Mikroemulsionen findet man üblicherweise Werte zwischen $f_a = -0.9$ und -0.7 ^{135, 139}. Bei $f_a = 0$ liegt die sogenannte Lifshitz Line, die mit dem Verschwinden des Strukturpeaks übereinstimmt. Erreicht f_a den Wert 1, so verliert die Mikroemulsion ihre quasiperiodische Ordnung. Dieser Wert kennzeichnet deshalb die Disorder Line.

Die Anpassung experimenteller Daten erfolgte nach der Gleichung

$$I(q) = \frac{1}{a_2 + c_1q^2 + c_2q^4} + b, \quad (8.7)$$

wobei b den Beitrag der inkohärenten Hintergrundstreuung großen q -Werten angibt.

In Mikroemulsionen mit einer hohen Anzahldichte an Strukturen (z.B.: Tröpfchen) können im Bereich des q^{-4} -Abfalls Abweichungen von dem idealen Verlauf der Streuintensität auftreten. Die an einem Strukturelement gestreuten Neutronen werden an dem in unmittelbarer Nähe liegenden Strukturelement wiederholt gestreut. Es resultiert einen schwachen Peak der Streuung zweiter Ordnung ^{135, 140} bei einem doppelten Wert des Streuvektors $q^* = 2q_{\max}$. Um den Beitrag der Doppelstreuung auszuschließen wurde an den Streukurven mit einer Schulter im Bereich des q^{-4} -Abfalls eine von der *Teubner* und *Strey* ¹²⁷ abweichende Anpassung nach

$$I(q) = \frac{1}{a_2 + c_1q^2 + c_2q^4} + \frac{1}{a_2^* + c_1^*q^2 + c_2^*q^4} + b, \quad (8.8)$$

vorgenommen. Mit den mit einem * bezeichneten Parametern a_2^* , c_1^* und c_2^* lässt sich die Lage des zweiten Maximums bei $q^* = 2q_{\max}$ beschreiben, und nach den Beziehungen (7.4; 7.5 und 7.6) entsprechende Werte des Wiederholungsabstands von Wasser- und Öldomäne d_{TS}^* , der Abweichung von der Periodizität ξ_{TS}^* und des Amphiphilicity Faktors f_a^* für den zweiten Peak angeben. Die Intensität und die Verbreiterung des zweiten Peaks

¹⁷¹ Schubert, Strey, Kline and Kaler, 1994.

¹³⁹ Schubert and Strey, 1991.

¹³⁵ Sottmann, Strey and Chen, 1997.

¹²⁷ Teubner and Strey, 1987.

¹⁴⁰ Gradzielski, Langevin, Sottmann and Strey, 1996.

beeinflussen das Intensitätsmaximum und die Verbreiterung des Hauptpeaks aufgrund der konstruktiven Interferenz, die durch Addition in der Gleichung berücksichtigt wird.

Nachdem der Wiederholungsabstand von Wasser- und Öldomänen ermittelt ist, kann durch weitere Anpassungen die Struktur der Domänen ermittelt werden. Die Überprüfung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben liefert Informationen über die strukturelle Verbindung der Wasserdomänen^{76, 130, 172-175}. Erweisen sich die Proben als nichtleitend (die elektrische Leitfähigkeit der Ölkomponente ist um den Beitrag der diffundierenden Mizellen vergrößert, erreicht aber nicht den Wert der wässrigen Komponente), so kann von den separierten Wasserdomänen ausgegangen werden. Diese können in einer Mikroemulsion sphärisch, ellongiert oder zylindrisch geformt sein. Bei der Auswertung der Streukurven wurde von der Annahme der Sphärizität der vorliegenden Wasser in Öl Mizellen ausgegangen. Die Streuintensität $I(q)$ kann als differentieller Streuquerschnitt für einen Ensemble der sphärischen Teilchen nach¹⁷⁶

$$\frac{d\sigma(q)}{d\Omega} = n \cdot P(q) \cdot S(q), \quad (8.9)$$

formuliert werden. n ist dabei die Anzahl der Teilchen, $P(q)$ – der Formfaktor, der die Streuung jedes einzelnen Teilchens beschreibt, und $S(q)$ – der Strukturfaktor, der die Interferenz der Neutronenstreuung von unterschiedlichen Teilchen und somit ihre lokalen Wechselwirkungen beschreibt.

Die Differenz der Streulängendichte korrespondiert mit dem Kontrast in der Neutronenstreuung und kann aus der Streulängendichte ρ_k der einzelnen Komponenten k nach

$$\rho_k = N_A \frac{\rho_k^0}{M_k} \sum_i b_i, \quad (8.10)$$

berechnet werden¹⁷⁷. N_A ist dabei die *Avogadro* Konstante, ρ_k^0 ist die makroskopische Dichte, M_k die molare Masse der Komponente k und b_i die Streulänge jeden Atoms des Typs i in der Komponente k . Für eine Mischung aus mehreren Komponenten wird die Streulängendichte ρ_m über Summe der Volumenbrüche der einzelnen Komponenten

⁷⁶ Chen, Chang and Strey, 1990.

¹³⁰ Kim and Huang, 1986.

¹⁷² Cametti, Codastefano, Tartaglia, Rouch and Chen, 1990.

¹⁷³ Chen, Rouch, Sciortino and Tartaglia, 1994.

¹⁷⁴ Eicke, Borkovec and Dasgupta, 1989.

¹⁷⁵ Lipgens, Schubel, Schlicht, Spilgies, Ilgenfritz, Eastoe and Heenan, 1998.

¹⁷⁶ Kotlarchyk and Chen, 1983.

¹⁷⁷ Lindner and Zemb, 2002.

multipliziert mit der Streulängendichte der jeweiligen Komponente bestimmt.

$$\rho_m = \sum_k \phi_k \rho_k \quad (8.11)$$

Die Streulängendichten der öligen ρ_{oil} , wässrigen ρ_{core} und tensidischen ρ_{film} Komponente in den untersuchten Proben unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen. Daher wurde bei der Auswertung der Streukurven auf das Modell zurückgegriffen, das die Differenzen der dispergierten Phase (Wasser/gefrierpunktniedrigendes Additiv), des Tensidfilms (ionisches/nichtionisches Tensid) und der umgebenden öligen Phase (Diesel) berücksichtigt. Der Formfaktor wurde demnach aus den Beiträgen der Streuung des wässrigen Tröpfchens und des umgebenden Tensidfilms berechnet. Unter der Annahme der homogenen Zusammensetzung des sphärischen Tröpfchens wurde das Modell des Mikroemulsionströpfchens mit der diffusen Grenzfläche mit einem Radius R nach *Rayleigh*¹⁷⁸ angewendet, wobei das Volumen als Volumen der Kugel berechnet wurde. Der Beitrag des Tensidfilms wurde durch ein Modell zur Beschreibung des amphiphilen Films als diffuser Grenzfläche mit der radialen Dichteverteilungsfunktion nach Gauss definiert^{129, 179-181}. Die detaillierte Beschreibung des kombinierten Modells wurde von *Foster et al.*¹²⁸ publiziert.

Für die Anpassung der Streudaten wurde der Formfaktor nach folgender Gleichung beschrieben.

$$P(q) = [A_{cs}(q)]^2 = \Delta\rho_{film}^2 \cdot V_{film}^2 \cdot A_{film}^2(q) + \Delta\rho_{core}^2 \cdot V_{core}^2 \cdot A_{core}^2(q) + 2 \cdot \Delta\rho_{film} \cdot V_{film} \cdot \Delta\rho_{core} \cdot V_{core} \cdot A_{film}(q) \cdot A_{core}(q) \quad (8.12)$$

A ist die Streuamplitude des Tensidfilms (A_{film}) oder des Tröpfchens (A_{core}). In der Anpassung berechnet sich der Beitrag der Streuung des Tensidfilms nach

$$\left. \frac{d\sigma(q)}{d\Omega} \right|_{film} = \phi_{c,i} \cdot \left(\frac{v_s}{a_s} \right) \cdot \frac{4\pi}{q^2 \cdot (R_0^2 + \sigma^2)} \cdot \Delta\rho_{film}^2 \cdot \exp\left\{ -\frac{q^2 \cdot t^2}{2} \right\} \cdot (f_1 + f_2 + f_3 + f_4), \quad (8.13)$$

¹⁷⁸ Rayleigh, 1910.

¹²⁸ Foster, Sottmann, Schweins and Strey, 2008.

¹²⁹ Gradzielski, Langevin, Magid and Strey, 1995.

¹⁷⁹ Bagger-Jorgensen, Olsson and Mortensen, 1997.

¹⁸⁰ Gradzielski, Langevin, Sottmann and Strey, 1997.

¹⁸¹ Hellweg and Langevin, 1998.

¹³⁵ Sottmann, Strey and Chen, 1997.

$$\begin{aligned}
f_1 &= \frac{1}{2} q^2 t^4 \{1 + \cos(2qR_0) \exp\{-2q^2 \sigma^2\}\} \\
f_2 &= q t^2 \{R_0 \sin(2qR_0) + 2q \sigma^2 \cos(2qR_0)\} \exp\{-2q^2 \sigma^2\} \\
f_3 &= \frac{1}{2} R_0^2 \{1 - \cos(2qR_0) \exp\{-2q^2 \sigma^2\}\} \\
f_4 &= \frac{\sigma^2}{2} \left\{ \frac{1 + 4qR_0 \sin(2qR_0) \exp\{-2q^2 \sigma^2\} + \cos(2qR_0) \{4q^2 \sigma^2 - 1\}}{\exp\{-2q^2 \sigma^2\}} \right\}
\end{aligned} \tag{8.14}$$

mit dem Radius des Tröpfchens R_0 , der Dicke des Tensidfilms t und der aus der Gauss'schen Verteilungsfunktion resultierenden Standardabweichung der Tröpfchengrößenverteilung σ . Das Volumen eines Tensidmoleküls v_s und die in dem amphiphilen Film beanspruchte Fläche der Tensidkopfgruppe a_s kann experimentell aus der Analyse der Streudaten nach Porod^{135, 182} berechnet werden. Die Auswertung der Rohdaten in dieser Arbeit ergab jedoch einen Fehler im Bereich großer q -Werte in der Größenordnung von 30%¹⁸³. Daher wurde auf die Porod'sche Anpassung verzichtet und der Wert v_s/a_s aus den Daten für reine Alkylpolyglykolether¹³³⁻¹³⁵ extrapoliert. Zum Beispiel resultiert für einen Tensid mit der Kettenlänge des hydrophoben Molekülteils von 8 Kohlenstoffatomen $v_s/a_s = 10 \text{ \AA}$, mit 10 C-Atomen – $v_s/a_s = 11 \text{ \AA}$ und mit 12 C-Atomen – $v_s/a_s = 12 \text{ \AA}$. Eine Extrapolation auf eine Kettenlänge von 18 C-Atomen (alle in dieser Arbeit verwendeten Derivate der Ölsäure) ergibt einen Wert für $v_s/a_s = 15 \text{ \AA}$.

Der Beitrag der Streuung des wässrigen Tröpfchens wurde nach der Gleichung

$$\left. \frac{d\sigma(q)}{d\Omega} \right|_{\text{core}} = \phi_{e,i} \cdot \left(\frac{v_s}{a_s} \right)^{-1} \cdot \frac{4\pi}{q^6 \cdot (R_0^2 + \sigma^2)} \cdot \Delta\rho_{\text{core}}^2 \cdot (g_1 + g_2 + g_3), \tag{8.15}$$

$$\begin{aligned}
g_1 &= \frac{1}{2} \{1 - \cos(2qR_0) \exp(-2q^2 \sigma^2)\} \\
g_2 &= (-q) \cdot \{R_0 \sin(2qR_0) + 2q \sigma^2 \cos(2qR_0)\} \exp(-2q^2 \sigma^2) \\
g_3 &= \frac{1}{2} q^2 \{(-4q \sigma^2 R_0 \sin(qR_0) \exp(-2q^2 \sigma^2) + R_0^2 + \sigma^2 + \\
&\quad R_0^2 \cos(2qR_0) \exp(-2q^2 \sigma^2) + \sigma^2 \cos(2qR_0) \{1 - 4q^2 \sigma^2\} \exp(-2q^2 \sigma^2)\}.
\end{aligned} \tag{8.16}$$

berechnet. Der dritte Term in der Berechnung des Formfaktors $2 \cdot A_{\text{film}}(q) \cdot A_{\text{core}}(q)$ ist gegeben durch

¹³³ Sottmann, 1997.
¹³⁴ Sottmann and Strey, 2005.
¹³⁵ Sottmann, Strey and Chen, 1997.
¹⁸³ Sottmann, 2008.
¹⁸² Strey, Winkler and Magid, 1991.

$$\left. \frac{d\sigma(q)}{d\Omega} \right|_{\text{cf}} = \phi_{\text{c,i}} \cdot \frac{8\pi}{q^4 \cdot (R_0^2 + \sigma^2)} \cdot \Delta\rho_{\text{film}} \cdot \Delta\rho_{\text{core}} \cdot \exp\{-q^2 \cdot t^2\} \cdot (h_1 + h_2 + h_3), \quad (8.17)$$

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{R_0}{2} \{1 - \cos(2qR_0) \exp(-2q^2\sigma^2)\} \\ h_2 &= q \cdot \sin(2qR_0) \exp(-2q^2\sigma^2) \left\{ \sigma^2 + \sigma^2 \left\{ 2q^2\sigma^2 - \frac{1}{2} \right\} - \frac{R_0^2}{2} \right\} \\ h_3 &= q^2 \{ (t^2 \sin(2qR_0) \exp(-2q^2\sigma^2)) \left\{ \frac{1}{2q} + q\sigma^2 \right\} - \frac{R_0 t^2}{2} \right. \\ &\quad \left. - R_0 \cos(2qR_0) \left\{ \frac{t^2}{2} + 2\sigma^2 \right\} \exp(-2q^2\sigma^2) \right\}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Das Volumenbruch des sich in der Grenzfläche befindlichen Tensides $\phi_{\text{c,i}}$ wurde bei niedrigen Temperaturen ($<20^\circ\text{C}$) dem berechneten Volumenbruch des Tensids in der Gesamtprobe gleich gesetzt. Mit steigender Temperatur wurde das $\phi_{\text{c,i}}$ systematisch verkleinert, aufgrund der steigenden Extraktion der hydrophoben Tenside in die ölige Phase. Dieser Effekt konnte nur qualitativ berücksichtigt werden.

Der Strukturfaktor für repulsive Wechselwirkungen zwischen harten sphärischen monodispers verteilten Tröpfchen mit dem Diameter $d_{\text{HS}} = 2 \cdot (R_0 + t)$ wurde nach *Percus-Yevick*¹⁸⁴ kalkuliert, wobei $x = q \cdot d_{\text{HS}}$ ist.

$$S(q) = \frac{1}{1 - n \cdot c(q)}, \quad (8.19)$$

$$n \cdot c(q) = \frac{1}{x^3} \cdot \left\{ \begin{aligned} &A(\sin x - x \cdot \cos x) + B \left[\left(\frac{2}{x^2} - 1 \right) \cdot x \cdot \cos x \right] \\ &+ B \left(2 \cdot \sin x - \frac{2}{x} \right) - \frac{A \cdot \phi_{\text{disp}}}{2} \cdot \frac{24}{x^3} \\ &- \frac{A \cdot \phi_{\text{disp}}}{2} \cdot \left[\begin{aligned} &4 \left(1 - \frac{6}{x^2} \right) \sin x - \\ &\left(1 - \frac{12}{x^2} + \frac{24}{x^4} \right) \cdot x \cdot \cos x \end{aligned} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (8.20)$$

$$A = -24 \cdot \phi_{\text{disp}} \cdot \frac{(1 + 2\phi_{\text{disp}})^2}{(1 - \phi_{\text{disp}})^4}, \quad (8.21)$$

$$B = 36 \cdot \phi_{\text{disp}}^2 \cdot \frac{(2 + \phi_{\text{disp}})^2}{(1 - \phi_{\text{disp}})^4}. \quad (8.22)$$

Bei der Anpassung wurde der Wert des Volumenbruchs der dispergierten Wasser/Glycerin Komponente ϕ_{disp} unabhängig von der Temperatur konstant gehalten, da in diesem Fall es sich sowohl beim Wasser als auch beim Glycerin um im Diesel nicht löslichen Substanzen handelt, und die Änderungen des Volumenbruchs nur aus den temperaturabhängigen Änderungen der Volumina der beiden Komponenten resultieren können. Die Volumina der beiden Komponenten steigen mit zunehmender Temperatur, die aus der Differenz dieser Steigung resultierende Änderung des Volumenbruchs der dispergierten Phase ist vernachlässigbar. Bei der aus Wasser und Ethanol zusammengesetzten wässrigen dispergierten Komponente wurde ϕ_{disp} mit zunehmender Temperatur systematisch verkleinert aufgrund der steigenden Löslichkeit des Ethanols im Dieseldieselkraftstoff¹³⁸ und damit angenommenen Übergangs des Ethanols von dem Inneren des wässrigen Mikroemulsionströpfchens in die umgebende kontinuierliche Dieselpphase, was auch mit Abnahme der Radien der dispergierten Phase im Fall der ethanolhaltigen Mikroemulsionen gut übereinstimmt.

Mit Kleinwinkelneutronenstreuung ermittelte Größen

Tabelle 8-2: Aus der Auswertung der Streudaten(Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System D₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol® TO 5 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.16$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H₂O, hier ist $V(\text{D}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O})$), $\delta = 0.65$ und $\gamma = 0.11$, erhaltene Daten. R_0 – Radius des Sphäre, bestehenden aus dem dispergierten Medium (wässrige Komponente), σ – Standardabweichung des Radius, t – Tensidgrenzschichtdicke, p – Polydispersitätsindex, f – streuvektorunabhängige Beitrag zum Strukturfaktor, $\phi_{c,i}$ – Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, ϕ_A – Volumenbruch der dispergierten (wässrigen) Phase. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht.

T [°C]	16.0	26.0	36.0	46.0	56.0	66.0
R_0 [Å]	78.0	78.5	80.0	81.0	83.0	85.0
σ [Å]	22.0	21.0	21.0	23.0	24.0	25.0
t [Å]	7.50	7.30	7.20	7.10	7.10	7.08
p	0.28	0.27	0.26	0.28	0.29	0.29
f	0.600	0.500	0.450	0.620	0.620	0.620
$\phi_{c,i}$	0.1063	0.1040	0.1030	0.1020	0.1000	0.0950
ϕ_A	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500

Tabelle 8-3: Aus der Auswertung der Streudaten(Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O(V(D_2O) = V(H_2O))/Ethanol-d6 (V(EtOH-d6) = V(EtOH))$, – Diesel (Aral) – $NH_4Oleat/Ölsäure(65\%neutr.)/TEGO^{\circledR} SMO V$ mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit nichtdeuterierten Komponenten), $\delta = 0.67$, $\gamma = 0.16$, erhaltene Daten. R_0 – Radius des Sphäre, bestehenden aus dem dispergierten Medium (wässrige Komponente), σ – Standardabweichung des Radius, t – Tensidgrenzschichtdicke, p – Polydispersitätsindex, f – streuvektorunabhängige Beitrag zum Strukturfaktor, $\phi_{c,i}$ – Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, ϕ_A – Volumenbruch der dispergierten (wässrigen) Phase. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden Tensidschicht. Aus der *Teubner-Strey* Anpassung ermittelten Parameter: $d_{TS,1}$ Periodizität der der Wasserdomänen, die Abweichung von der Periodizität $\xi_{TS,1}$ und der Amphiphilicityfaktor $f_{a,1}$.

$T [^{\circ}C]$	9.0	30.0	46.0	72.0
$R_0 [\text{Å}]$	37.0	30.0	28.5	25.0
$\sigma [\text{Å}]$	16.0	16.0	14.0	15.0
$t [\text{Å}]$	9.0	8.8	8.2	8.1
f	0.63	0.65	0.75	0.75
p	0.43	0.53	0.49	0.60
$\phi_{c,i}$	0.140	0.136	0.122	0.110
ϕ_A	0.157	0.150	0.148	0.146
$d_{TS,1} [\text{Å}]$	172.6	172.5	194.8	203.7
$\xi_{TS,1} [\text{Å}]$	53.3	44.5	39.5	35.3
$f_{a,1}$	-0.58	-0.44	-0.24	-0.08

Tabelle 8-4: Aus der Auswertung der Streudaten(Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System $D_2O/Ethanol d-6$ – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H_2O , hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.175$, erhaltene Daten. R_0 – Radius des Sphäre, bestehenden aus dem dispergierten Medium (wässrige Komponente), σ – Standardabweichung des Radius, t – Tensidgrenzschichtdicke, p – Polydispersitätsindex, f – streuvektorunabhängige Beitrag zum Strukturfaktor, $\phi_{c,i}$ – Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, ϕ_A – Volumenbruch der dispergierten (wässrigen) Phase. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden gaussverteilten Tensidschicht.

$T [^{\circ}C]$	10.0	49.0	78.0
$R_0 [\text{Å}]$	30.0	23.0	20.0
$\sigma [\text{Å}]$	15.0	14.0	13.5
$t [\text{Å}]$	11.0	10.0	10.0
f	0.75	0.80	0.80
p	0.500	0.609	0.675
$\phi_{c,i}$	0.160	0.135	0.128
ϕ_A	0.154	0.148	0.142

Tabelle 8-5: Aus der Auswertung der Streudaten(Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System D₂O/Ethanol d-6 – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H₂O, hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.185$, erhaltene Daten. R_0 – Radius des Sphäre, bestehenden aus dem dispergierten Medium (wässrige Komponente), σ – Standardabweichung des Radius, t – Tensidgrenzschichtdicke, p – Polydispersitätsindex, f – streuvektorunabhängige Beitrag zum Strukturfaktor, $\phi_{c,i}$ – Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, ϕ_A – Volumenbruch der dispergierten (wässrigen) Phase. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden gaussverteilten Tensidschicht.

T [°C]	15.0	30.0	45	60.0
R_0 [Å]	46.5	43.5	38.0	35.0
σ [Å]	23.0	22.0	23.0	23.2
t [Å]	12.0	11.3	11.3	11.0
f	0.75	0.75	0.75	0.74
p	0.495	0.506	0.605	0.663
$\phi_{c,i}$	0.160	0.155	0.148	0.138
ϕ_A	0.152	0.150	0.145	0.138

Tabelle 8-6: Aus der Auswertung der Streudaten(Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System D₂O/Ethanol d-6 – Diesel (Aral) – DABCOOleat/Ölsäure(65%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.36$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H₂O, hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.125$, erhaltene Daten. R_0 – Radius des Sphäre, bestehenden aus dem dispergierten Medium (wässrige Komponente), σ – Standardabweichung des Radius, t – Tensidgrenzschichtdicke, p – Polydispersitätsindex, f – streuvektorunabhängige Beitrag zum Strukturfaktor, $\phi_{c,i}$ – Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, ϕ_A – Volumenbruch der dispergierten (wässrigen) Phase. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden gaussverteilten Tensidschicht. Aus der *Teubner-Strey* Anpassung ermittelten Parameter: $d_{TS,1}$ Periodizität der der Wasserdomänen, die Abweichung von der Periodizität $\xi_{TS,1}$ und der Amphiphilicityfaktor $f_{a,1}$.

T [°C]	18.0	50.0	65.0
R_0 [Å]	55.0	52.0	51.0
σ [Å]	26.0	29.0	33.0
t [Å]	12.0	11.5	11.1
f	0.35	0.35	0.35
p	0.473	0.558	0.647
$\phi_{c,i}$	0.095	0.094	0.092
ϕ_A	0.160	0.152	0.150
$d_{TS,1}$ [Å]	217.1	252.1	312.9
$\xi_{TS,1}$ [Å]	68.6	67.2	73.1
$f_{a,1}$	-0.60	-0.47	-0.37

Tabelle 8-7: Aus der Auswertung der Streudaten(Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System D₂O/Ethanol d-6 – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H₂O, hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.11$, erhaltene Daten. R_0 – Radius des Sphäre, bestehenden aus dem dispergierten Medium (wässrige Komponente), σ – Standardabweichung des Radius, t – Tensidgrenzschichtdicke, p – Polydispersitätsindex, f – streuvektorunabhängige Beitrag zum Strukturfaktor, $\phi_{c,i}$ – Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, ϕ_A – Volumenbruch der dispergierten (wässrigen) Phase. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden gaussverteilten Tensidschicht. Aus der *Teubner-Strey* Anpassung ermittelten Parameter: $d_{TS,1}$ Periodizität der der Wasserdomänen, die Abweichung von der Periodizität $\xi_{TS,1}$ und der Amphiphilicityfaktor $f_{a,1}$.

T [°C]	15.0	30.0	45.0	60.0
R_0 [Å]	68.0	65.0	63.0	62.0
σ [Å]	23.0	25.0	25.5	27.5
t [Å]	11.5	11.2	11.01	10.8
f	0.210	0.220	0.250	0.250
p	0.338	0.385	0.405	0.444
$\phi_{c,i}$	0.101	0.099	0.097	0.095
ϕ_A	0.161	0.157	0.152	0.148
q_1 [Å ⁻¹]	0.0262	0.0260	0.0255	0.0240
$d_{TS,1}$ [Å]	223.0	222.1	223.3	234.1
$\xi_{TS,1}$ [Å]	96.3	89.5	84.0	83.1
$f_{a,1}$	-0.76	-0.73	-0.70	-0.67

Tabelle 8-8: Aus der Auswertung der Streudaten(Kreise) aus den SANS-Experimenten mit dem System D₂O/Ethanol d-6 – Diesel (Aral) – EthanolaminOleat/Ölsäure(55%neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.70$, $\psi = 0.20$ (entspricht dem Massenverhältnis im System mit H₂O, hier ist $V(D_2O) = V(H_2O)$), $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.11$, erhaltene Daten. R_0 – Radius des Sphäre, bestehenden aus dem dispergierten Medium (wässrige Komponente), σ – Standardabweichung des Radius, t – Tensidgrenzschichtdicke, p – Polydispersitätsindex, f – streuvektorunabhängige Beitrag zum Strukturfaktor, $\phi_{c,i}$ – Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, ϕ_A – Volumenbruch der dispergierten (wässrigen) Phase. Auswertung nach dem Modell der sphärischen Teilchen mit der diffusen Grenzschicht und umgebenden gaussverteilten Tensidschicht. Aus der *Teubner-Strey* Anpassung ermittelten Parameter: $d_{TS,1}$ Periodizität der der Wasserdomänen, die Abweichung von der Periodizität $\xi_{TS,1}$ und der Amphiphilicityfaktor $f_{a,1}$, und die entsprechenden ermittelten Parameter $d_{TS,2}$, $\xi_{TS,2}$ und $f_{a,2}$ berechneten aus dem Peak der Doppelstreuung.

T [°C]	15.0	30.0	45.0	60.0
R_0 [Å]	105.0	98.0	96.0	70.0
σ [Å]	25.0	26.0	28.0	27.0
t [Å]	11.5	11.2	11.2	10.8
f	0.420	0.650	0.650	0.650
q_1 [Å ⁻¹]	0.0222	0.0224	0.0222	0.0240
$d_{TS,1}$ [Å]	270.5	265.6	265.2	234.3
$\xi_{TS,1}$ [Å]	146.1	131.5	121.9	83.5
$f_{a,1}$	-0.84	-0.81	-0.79	-0.67
q_2 [Å ⁻¹]	0.0444	0.0448	0.0444	0.0480
$d_{TS,2}$ [Å]	127.9	122.9	127.3	124.5
$\xi_{TS,2}$ [Å]	47.4	40.6	46.4	63.9
$f_{a,2}$	-0.69	-0.62	-0.68	-0.67

8.3 Statische Oberflächenspannung

Die Messungen der statischen Oberflächenspannung wurden nach der von *Du Noüy* entwickelten Methode mit dem Ringtensiometer K10ST der Firma Krüss durchgeführt. Bei dieser Methode wird ein horizontal aufgehängter Platinring in die Lösung eingetaucht und mit Hilfe einer Torsionswaage die Kraft gemessen, die zum Rausziehen des Rings aus der Lösung benötigt wird. Somit erhält man für die Abreißkraft:

$$K = 4\pi R\sigma F. \quad (8.23)$$

Dabei ist R der Ringradius, σ die Oberflächenspannung, F ein Korrekturfaktor. Der Korrekturfaktor berücksichtigt das Gewicht der vom Ring angehobenen Flüssigkeit und ist eine Funktion der Geometrie des Rings und der Flüssigkeitsdichte ρ . Für unsere Messungen wurde der *Harkins und Jordan*¹⁸⁵ Korrekturfaktor benutzt, der von R/r und R^3/V abhängt, wobei r der Drahradius ist und V das Flüssigkeitsvolumen, das von der Oberfläche mit dem Ring angehoben wird. Für das verwendete Gerät gilt:

$$F = 1.07 \left[0.7349 + \left(4.036 \cdot 10^{-4} \frac{\sigma_{\text{exp}}}{\rho_1} + 0.0128 \right)^{0.5} \right]. \quad (8.24)$$

Die Oberflächenspannung wird aus experimentellen Werten und dem Korrekturfaktor berechnet:

$$\sigma = \sigma_{\text{exp}} F. \quad (8.25)$$

Die Messungen wurden in Abhängigkeit der Temperatur mit Wasser-Diesel Mikroemulsionen ändernder Zusammensetzungen durchgeführt. Bei jedem Messpunkt wurden die Werte so lange aufgenommen, bis die Oberflächenspannung konstant blieb. Der Ring wurde zwischen den Messungen mit Aceton und Wasser abgespült und anschließend ausgeglüht.

8.4 Viskosität

Die Viskosität, auch Zähigkeit oder innere Reibung genannt, ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Die Viskosität eines Kraftstoffs muss in einer bestimmten

¹⁸⁵

Harkins and Jordan, 1930.

Spanne liegen, damit eine ausreichende Schmierung der gleitenden Teile der Einspritzanlage gewährleistet ist. Früher hatten die Einspritzpumpen einen eigenen Ölvorrat, der zur Schmierung der empfindlichen Bauteile genutzt wurde. Heute sind fast ausnahmslos alle Einspritzanlagen für Dieselmotoren kraftstoffgeschmiert. Eine zu hohe Viskosität würde einen höheren Druck im Einspritzsystem erfordern und wegen steigender Tröpfchengröße im eingespritzten Kraftstoff eine schlechte Gemischbildung im Brennraum bewirken. Folgen wären verschlechterte Kraftstoffausnutzung, d. h. geringere Leistung und Erhöhung der Rußemissionen im Abgas. Die Viskosität nimmt im Allgemeinen mit steigender Dichte zu.

In dieser Arbeit wurde Viskosität mit einem Kugelfallviskosimeter der Firma HAAKE gemessen. Die Messungen mit dieser Apparatur können prinzipiell in einem Temperaturbereich von 15°C bis zu 70°C durchgeführt werden und im Viskositätsbereich von 3 bis 250 mPas. Die Messapparatur besteht aus einem mit Lichtsensor ausgestatteten computergesteuerten Gerät, das an den Thermostaten angeschlossen ist. Der Lichtsensor bestimmt die Fallzeit der Kugel, die sich in einer Spritze mit der Messlösung befindet. Der Durchmesser der Spritze ist nur wenig größer als der Kugeldurchmesser. Die Spritze wird unter einem bestimmten Winkel (Neigung gegen die Vertikale) in das Messgerät eingeführt, um die unkontrollierbaren Berührungen mit der Spritzenwand zu vermeiden und den Bewegungsablauf reproduzierbar zu gestalten. Die Viskosität wird nach der empirischen Formel:

$$\eta = K(\rho_k - \rho_{Fl})t, \quad (8.26)$$

berechnet. t ist die Fallzeit. Die für jede Kugel charakteristische Konstante K wird vom Hersteller empirisch mit Eichflüssigkeiten ermittelt. ρ_k ist die Dichte der Eichsubstanz. Die Dichte ρ_{Fl} der Messflüssigkeit muss vor der Viskositätsmessung bestimmt werden.

Tabelle 8-9: Parameter Dichte ρ , Viskosität η und Oberflächenspannung σ des Systems: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V mit $\alpha = 0.90/0.80/0.70$ ($\cong 5.4/10.8/15.8$ Gew.% Wasser), $\delta = 0.67$, $\psi = 0.36$, $\gamma = 0.16/0.16/0.175$.

Diesel, H _u = 43 MJ/kg					
Dichte		Viskosität		Oberflächenspannung	
T [°C]	ρ [g/cm ⁻³]	T [°C]	η [cP]	T [°C]	σ [mN/m]
20.00	0.833068	20.46	3.900	20.5	27.76
30.00	0.826394	30.51	3.038	30.4	26.87
40.00	0.819419	40.70	2.453	39.6	26.17
50.00	0.812387	50.34	2.046	50.3	25.28
60.00	0.805397	60.19	1.736	60.6	24.59
ME 5.4% Wasser, H _u = 38.69 MJ/kg					
Dichte		Viskosität		Oberflächenspannung	
T [°C]	ρ [g/cm ⁻³]	T [°C]	η [cP]	T [°C]	σ [mN/m]
20.00	0.856639	20.00	9.110	20.2	27.46
30.00	0.849709	30.01	6.965	30.1	26.67
40.00	0.842672	40.79	5.344	40.0	25.78
50.00	0.835527	49.89	4.372	50.2	25.18
60.00	0.828367	60.05	3.553	59.8	24.30
ME 10.8% Wasser, H _u = 35.75 MJ/kg					
Dichte		Viskosität		Oberflächenspannung	
T [°C]	ρ [g/cm ⁻³]	T [°C]	η [cP]	T [°C]	σ [mN/m]
20.00	0.865381	20.44	15.109	20.0	27.36
30.00	0.858402	30.48	11.235	29.9	26.67
40.00	0.851287	39.70	8.846	39.8	25.88
50.00	0.844041	50.68	6.638	50.0	24.79
60.00	0.836729	60.18	5.290	59.6	24.00
ME 15.8% Wasser, H _u = 32.84 MJ/kg					
Dichte		Viskosität		Oberflächenspannung	
T [°C]	ρ [g/cm ⁻³]	T [°C]	η [cP]	T [°C]	σ [mN/m]
20.00	0.875230	20.48	19.590	20.3	27.56
30.00	0.868197	30.54	13.286	30.1	26.87
40.00	0.861018	40.73	9.449	39.9	25.98
50.00	0.853674	50.36	7.188	50.0	25.18
60.00	0.846249	60.20	5.938	59.8	24.30

8.5 Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Glycerin – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/Lutensol[®] TO 5

Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Glycerin – Diesel (Aral) – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/Lutensol[®] TO 5, mit $\psi = 0.16$, $\delta = 0.65$; $\alpha = 0.70/0.80/0.90$ (\cong Gew.% H₂O 22.4/15.0/7.5) und entsprechenden γ -Werten $\gamma = 0.14/0.11/0.11$ wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Simon am Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier durchgeführt. Bei dem Prüfstandsmotor handelt es sich um einen 4 Zylinder Deutz-Motor BF4M 1012 EC, 82 kW, 3.2 ltr Hubraum mit Abgasturbolader und Pumpe-

Leitung-Düse Direkteinspritzungssystem, ohne AGR. Die Messreihen wurden bei zwei konstanten Drehzahlen von 1500 min^{-1} und 1800 min^{-1} und variablem über die Wirbelstrombremse vorgegebenem Drehmoment durchgeführt.

Tabelle 8-10: Bruttokraftstoffverbrauch b , Umdrehungszahl n , Drehmoment M_D , Opazität, FSN und Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x), des Kohlenmonoxids (CO) und Kohlendioxids (CO_2) bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min^{-1} in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

Kraftstoff	b [g/min]	n [U/min]	M_D [Nm]	Opazität [%]	FSN	HC [ppm]	NO_x [ppm]	CO [%]	CO_2 [%]
Diesel	47.3	1499.7	50.1	0.0	0.1	105.0	321.0	0.0	3.7
Diesel	74.4	1508.6	100.1	2.3	0.5	121.0	532.0	0.0	5.6
Diesel	98.5	1500.4	150.1	5.2	1.2	136.0	700.0	0.0	7.3
Diesel	119.5	1501.2	200.2	5.0	1.1	133.0	840.0	0.0	8.4
Diesel	145.0	1506.5	250.2	13.0	1.6	157.0	915.0	0.0	9.5
Diesel	170.4	1511.6	299.1	23.2	2.0	171.0	952.0	0.1	10.4
ME 7.5%	53.4	1509.5	50.1	0.8	0.1	102.0	307.0	0.0	3.7
ME 7.5%	105.9	1513.5	149.4	0.8	0.3	103.0	640.0	0.0	6.9
ME 7.5%	134.1	1509.1	200.2	0.7	0.4	111.0	785.0	0.0	8.3
ME 15.0%	52.2	1511.2	50.1	1.1	0.1	103.0	257.0	0.1	3.4
ME 15.0%	110.0	1510.7	150.1	1.3	0.2	97.0	595.0	0.0	6.8
ME 15.0%	136.5	1511.0	200.2	0.7	0.3	91.0	718.0	0.0	8.1
ME 22.4%	64.3	1493.8	50.0	1.3	0.0	118.0	232.0	0.1	3.8
ME 22.4%	123.4	1505.7	149.1	0.7	0.1	85.0	525.0	0.0	6.8
ME 22.4%	155.7	1508.1	200.2	0.5	0.1	82.0	656.0	0.0	8.3

Tabelle 8-11: Bruttokraftstoffverbrauch b , Umdrehungszahl n , Drehmoment M_D , Opazität, FSN und Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x), des Kohlenmonoxids (CO) und Kohlendioxids (CO_2) bei Verbrennung der mikroemulgierten Kraftstoffe mit variierendem Wassergehalt bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1800 min^{-1} in Abhängigkeit vom Lastzustand (Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier, Deutz-Motor, 84 kW, 4 Zylinder, AGR abgeschaltet).

Kraftstoff	b [g/min]	n [U/min]	M_D [Nm]	Opazität [%]	FSN	HC [ppm]	NO_x [ppm]	CO [%]	CO_2 [%]
Diesel	59.6	1798.8	50.0	0.7	0.2	86.0	290.0	0.0	3.9
Diesel	87.0	1801.7	100.1	1.1	0.5	97.0	438.0	0.0	5.5
Diesel	112.8	1801.7	149.5	2.6	1.0	84.0	560.0	0.0	6.7
Diesel	142.3	1801.8	200.4	4.0	1.0	91.0	685.0	0.0	7.8
Diesel	170.8	1797.4	251.9	5.6	1.4	108.0	770.0	0.0	8.7
Diesel	200.6	1807.5	300.2	12.0	1.6	130.0	802.0	0.0	9.4
ME 7.5%	62.7	1796.3	50.1	1.1	0.1	127.0	247.0	0.1	3.7
ME 7.5%	131.1	1799.0	150.1	1.2	0.3	103.0	530.0	0.0	6.9
ME 7.5%	163.3	1807.3	200.3	1.4	0.5	111.0	634.0	0.0	8.0
ME 15.0%	163.3	1807.3	200.3	1.4	0.5	111.0	634.0	0.0	8.0
ME 15.0%	72.3	1796.2	50.1	0.8	0.1	112.0	248.0	0.1	3.9
ME 15.0%	139.2	1798.0	150.1	1.0	0.2	81.0	475.0	0.0	6.8
ME 22.4%	174.1	1801.1	200.2	1.0	0.2	80.0	580.0	0.0	8.0
ME 22.4%	83.5	1798.0	49.9	1.6	0.0	152.0	178.0	0.1	3.9
ME 22.4%	154.2	1807.0	150.1	0.8	0.1	93.2	420.0	0.0	6.8

8.6 Bericht TÜV Nord, Ergebnisse

8.6.1 Orientierungsmessungen

In den ersten Messungen wurde das Abgasverhalten des Prüffahrzeugs mit dem konventionellen Diesel-Kraftstoff bei serieller Ausstattung und mit abgeschalteter Abgasrückführung überprüft. Anschließend wurde das Abgasverhalten im Betrieb mit dem Mikroemulsionskraftstoff (14.95% Wasser) und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion mit motorbetriebspunktabhängigem Wasseranteil in zwei weiteren NEFZ-Tests untersucht. Bei allen Messungen wurde außer den nach Phasen aufgeteilten Beutelmessungen auch sekundengenaue modale Auflösung der Schadstoffkonzentrationen im Abgas vorgenommen.

Orientierungsmessungen, Beutelergebnisse

Während einer Abgasmessung wird dem Abgas ein Teilstrom entnommen und, aufgeteilt nach den Phasen des Fahrzyklus, in Beuteln gesammelt und nach dem Test analysiert. Die Masse pro Kilometer (in g/km) wird aus den ermittelten Konzentrationen der jeweiligen Schadstoff-Komponente und zusätzlichen Daten wie Luftdruck, relative Luftfeuchtigkeit, gefahrene Strecke und Strömungsdaten des Abgasstromes errechnet.

Der Kraftstoffverbrauch wird aus den kohlenstoffhaltigen Abgas-Komponenten CO, HC und CO₂, sowie der Dichte und der gefahrenen Strecke errechnet und in Liter pro 100 Kilometer angegeben.

Bei der Beurteilung der Beutelergebnissen wurde der Serienbetrieb mit dem Shell-Diesel als Basis genommen und die prozentualen Abweichungen der gesamten Schadstoffemissionen über den NEFZ-Test ausgerechnet. Die Ergebnisse der Berechnung sind in der Tabelle 8-12 zusammengefasst. Die Messergebnisse befinden sich in der Tabelle 8-18 im Anhang.

Tabelle 8-12: Prozentuale Abweichung der Abgasemissionen über der Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) in Orientierungsmessungen mit Shell-Diesel ohne AGR, mit Mikroemulsion mit definiertem Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion im Vergleich zu Shell-Diesel (Serie, Basis).

NEFZ-Test (Warmstart)	HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]	CO ₂ – Anteil CO ₂ -neutraler Komponenten [g/km]
Diesel ohne AGR	302.1%	246.1%	0.0%	-0.2%	-80.6%	-0.2%	
Mikroemulsion (ME, Serie)	82.1%	-9.7%	0.0%	2.7%	-84.1%	2.8%	-13.5%
Mikroemulsion (ME, Serie) on-board	158.6%	-10.9%	0.0%	4.1%	-87.0%	4.1%	-12.08%

Die Funktionsweise der Abgasrückführung beruht auf der Abmagerung des Brenngemisches durch die Zugabe der mit der Frischluft gemischten Abgase dem Verbrennungsprozess. Das entstehende Gemisch aus Frisch- und Abgas besitzt einen, auf das Volumen bezogen, niedrigeren Brennwert und erreicht daher nicht mehr die für die Stickoxidbildung (NO_x) erforderliche Temperatur im Brennraum. Nachteilig hingegen ist die vermehrte Bildung von unverbrannten Kohlenwasserstoffen bei der Verbrennung. Generell besteht ein Zielkonflikt zwischen geringen Ruß- und NO_x-Emissionen. Erstere entstehen vermehrt bei geringen Brennraumtemperaturen, während sich bei hohen Temperaturen deutlich mehr NO_x bildet.

Die ohne Abgasrückführung durchgeführten Messungen zeigen eine dreifache Steigerung der HC- und NO_x-Emissionen bei einer 80%-igen Absenkung der Partikelmasse im Vergleich zu dem seriellen Betrieb mit der Abgasrückführung. Bei der Verwendung der Wasser-Diesel-Mikroemulsion als Kraftstoff wird auch im seriellen Betrieb mit AGR eine Minderung der Partikelmasse um bis zu 87% und gleichzeitig eine NO_x-Reduktion um bis zu 10% erreicht.

Die Messergebnisse werden in Abbildung 8-3 veranschaulicht.

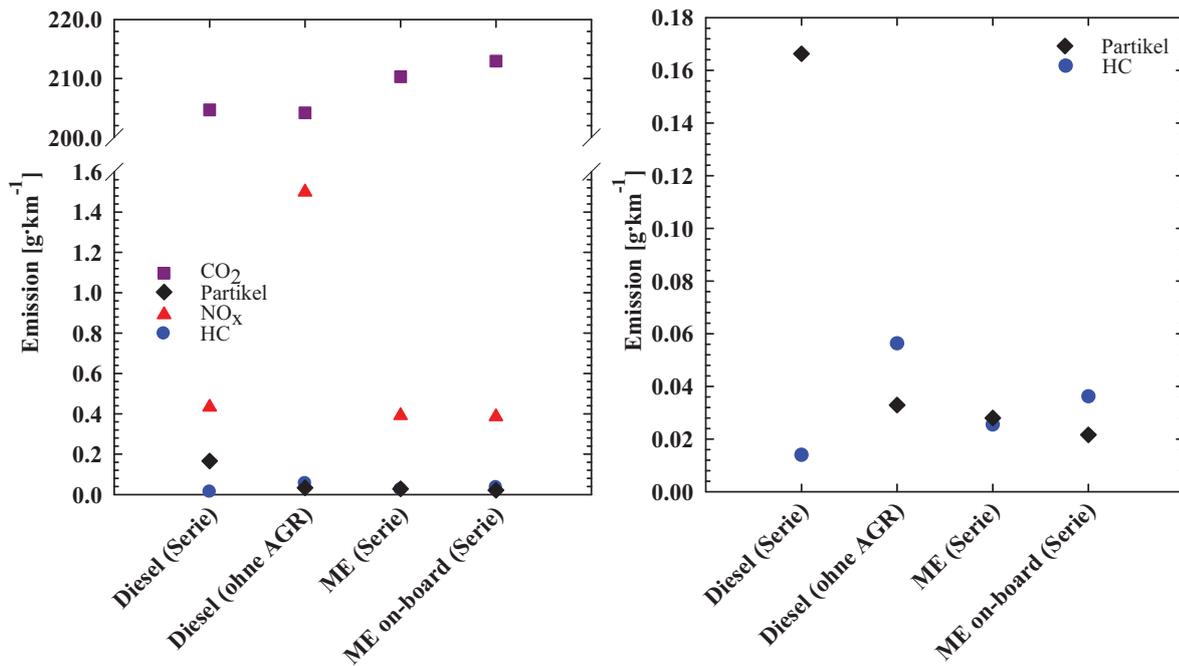


Abbildung 8-3: Emissionen der gesetzlich limitierten Abgasschadstoffe in Orientierungsmessungen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14,95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion im Vergleich zu Shell-Diesel. (Links: CO₂-, Partikel-, NO_x-, HC-Emissionen; rechts: Partikel-, HC-Emissionen vergrößerte y-Achse).

Orientierungsmessungen, Modalergebnisse gesetzlich limitierter Schadstoffe

Die modal aufgelösten Messungen geben eine detaillierte Auskunft über die Konzentrationsschwankungen der Schadstoffe im Abgas während des gesamten Testsverlaufs.

Zunächst werden die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe betrachtet (Abbildung 8-4). Der höchste HC-Ausstoß wird durch die Abschaltung der Abgasrückführung hervorgerufen. Der Vergleich der HC-Kurven bei der Mikroemulsion mit 14,95% Wasser und bei der on-board hergestellten Mikroemulsion zeigt eine im Abgas in der zweiten Phase (hoher Last) durchgehend erhöhte HC-Menge bei der Verwendung der on-board hergestellten Mikroemulsion, was auf einen zu hohen Wassergehalt hindeutet.

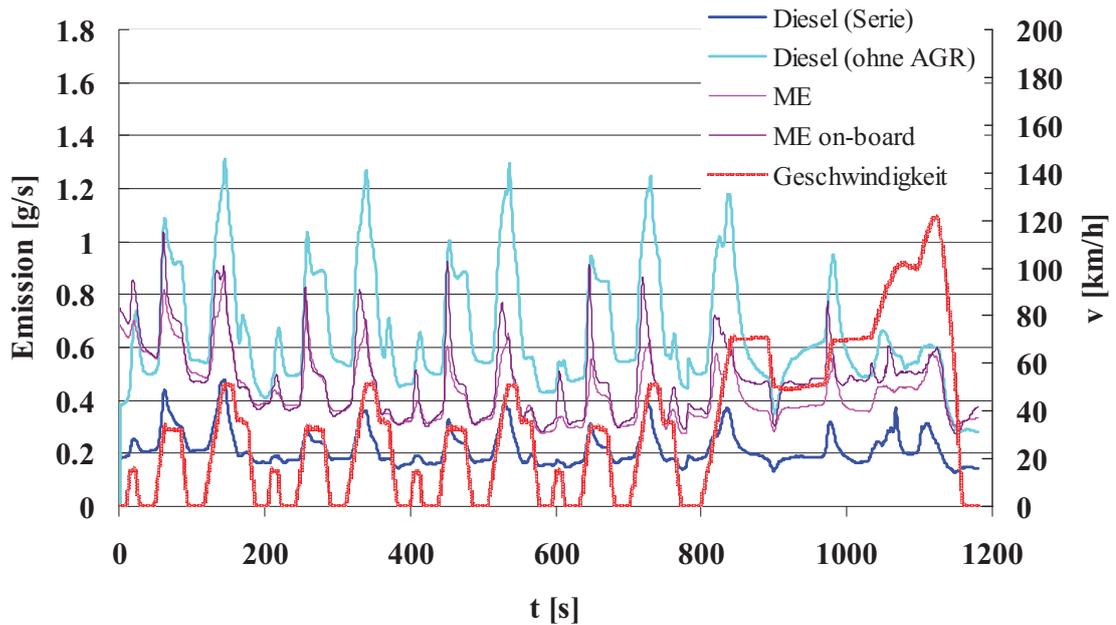


Abbildung 8-4: Modalverlauf des HC-Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im seriellen Betrieb mit Diesel, mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser) und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und im Betrieb mit Diesel ohne AGR.

Die Abschaltung der Abgasrückführung bewirkt eine Erhöhung des NO_x -Ausstoßes um bis zu 90% in den Spitzenwerten (Abbildung 8-5, rote Markierung). Im Mikroemulsionsbetrieb wird die durchschnittliche NO_x -Menge im Vergleich zum Diesel-Betrieb mit AGR noch weiter abgesenkt.

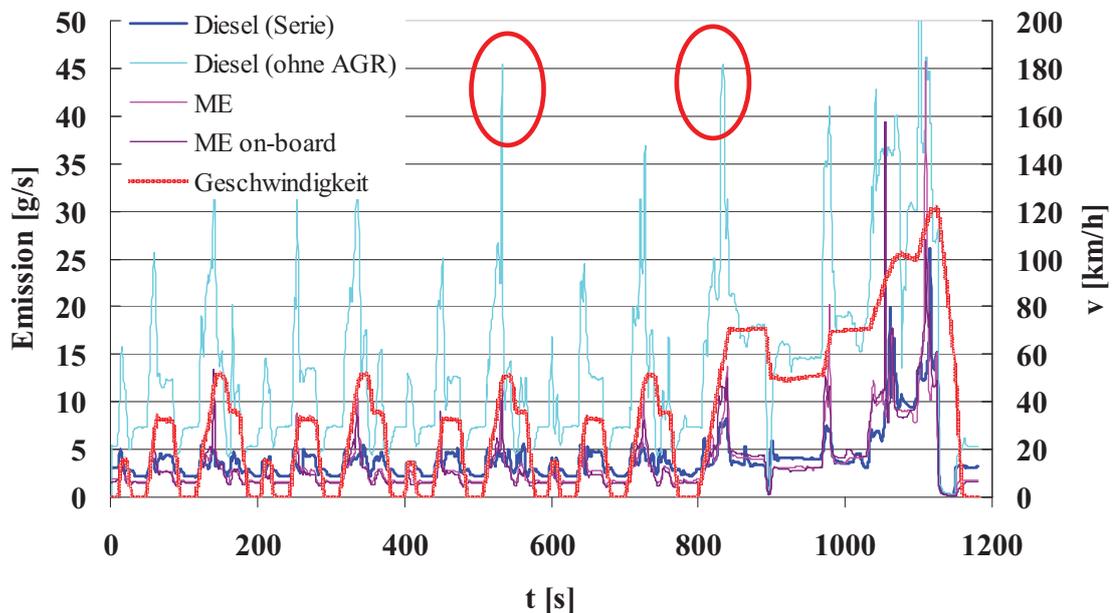


Abbildung 8-5: Modalverlauf des NO_x -Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im seriellen Betrieb mit Diesel, mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser) und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und im Betrieb mit Diesel ohne AGR.

Die NO_x -Emissionen der Mikroemulsion mit einem konstanten Wassergehalt und der on-board hergestellten Mikroemulsion verlaufen in der innerstädtischen Phase des NEFZ-Zyklus identisch, in der außerstädtischen Phase treten Maxima auf (Abbildung 8-6, rote Markierung), die auf ein nicht abgestimmtes Wasser-Kraftstoff Verhältnis hindeuten.

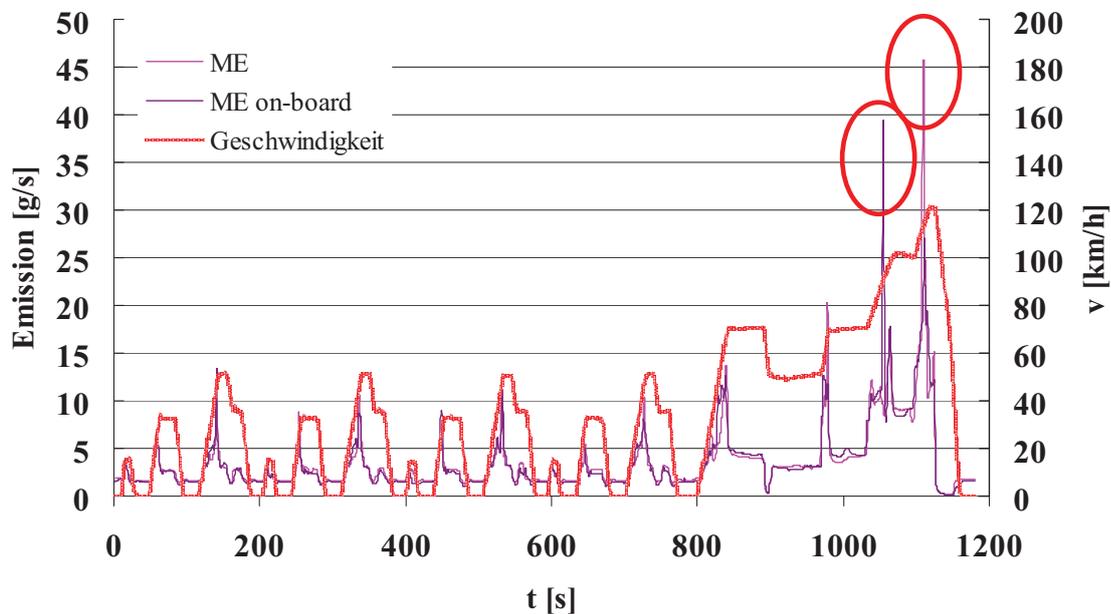


Abbildung 8-6: Modalverlauf des NO_x -Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im seriellen Betrieb mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser) und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion.

Vor der Durchführung der systematischen Messungen der Hauptmessreihe wurde die Zugabewassermenge im SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System entsprechend den Ergebnissen der Orientierungsmessungen von 16-18% bis auf 14-15% bei mittleren Lasten verkleinert. Außerdem wurden die Injektionsdüsen erneuert.

NEFZ-Test

NEFZ-Test Kaltstart, Beutelergebnisse

Die Durchführung eines NEFZ-Tests im Kaltstart beinhaltet eine mindestens 12-stündige Temperierung des Fahrzeugs bei $T \approx 20^\circ\text{C}$. Es wurden zwei NEFZ-Tests im Kaltstart durchgeführt mit Shell-Diesel und mit der Mikroemulsion mit konstantem Wassergehalt von 14.95%. Die Tabelle 8-13 zeigt die prozentualen Abweichungen der Abgasemissionen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (vollständige Messwerte: Tabelle 8-23 im Anhang). Einerseits werden Emissionen bei der Verbrennung der Mikroemulsion mit Shell-Diesel im Kaltstart verglichen, andererseits werden die Abweichungen zwischen jeweiligen Kalt- und Warmstarts mit unterschiedlichen Kraftstoffarten betrachtet.

Tabelle 8-13: Prozentuale Abweichung der Abgasemissionen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis) beim Kalt- und Warmstart.

NEFZ-Test (Kaltstart)	HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]	CO ₂ – Anteil CO ₂ -neutraler Komponenten [g/km]
Mikroemulsion (ME, Kalt zu Diesel, Kalt)	214.9%	8.0%	218.7%	2.2%	-60.5%	2.9%	-13.28%
Mikroemulsion (ME, Warm zu ME Kalt)	-94.2%	17.3%	-99.4%	-9.5%	-34.2%	-10.5%	
Diesel Warm zu Kalt	-96.0%	27.9%	-98.3%	-9.1%	-14.9%	-9.5%	

Bei einem Kaltstart mit der Mikroemulsion als Kraftstoff macht sich der relativ hohe Wassergehalt (14.95%) insofern bemerkbar, dass die Menge an unverbrannten Kohlenwasserstoffen und des ebenfalls bei der unvollständigen Oxidation entstehenden Kohlenstoffmonoxids im Vergleich zu reinem Diesel-Betrieb um das zweifache ansteigt. Trotzdem wird die Partikelmasse um ca. 60% herabgesetzt. Der Vergleich der entsprechenden Warmfahrten liefert sowohl im Diesel- als auch im Mikroemulsionsbetrieb annähernd gleiche Absenkung der HC-, CO- und CO₂-Werte. Der Anstieg der NO_x-Werte und die Absenkung der Partikelmasse fällt beim Vergleich der Kalt- und Warmstarts mit der Wasser-Diesel Mikroemulsion deutlich besser aus als bei reinem Diesel-Betrieb: die NO_x- und Partikelbildung werden halbiert.

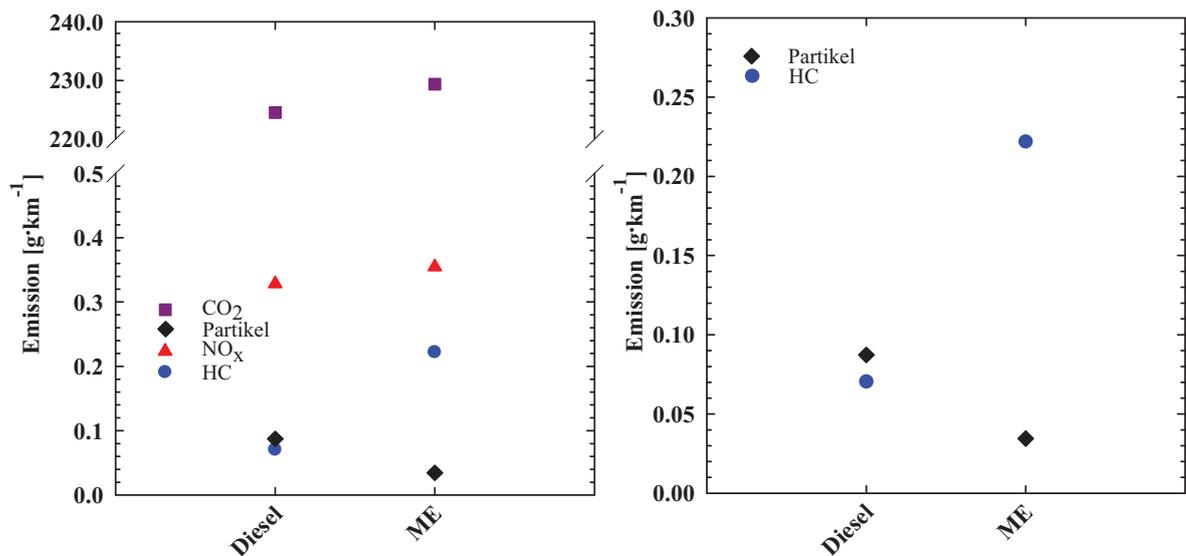


Abbildung 8-7: Emissionen der gesetzlich limitierten Abgasschadstoffe über den NEFZ-Test mit Shell-Diesel und mit Mikroemulsion (14.95% Wasser) im kalten Motorbetrieb. (Links: CO₂-, Partikel-, NO_x-, HC-Emissionen; rechts: Partikel-, HC-Emissionen vergrößerte y-Achse).

Wird die Beimischung der CO₂-neutralen biogenen Komponenten berücksichtigt, resultiert im Mikroemulsionsbetrieb eine Einsparung des CO₂-Ausstoßes um ca. 13%. In Abbildung 8-7 links sind die Gesamtwerte aller Schadstoffemissionen und rechts – der HC- und Partikel-Emissionen vergrößert dargestellt.

NEFZ-Test Warmstart, Beutelergebnisse

Um die Stabilität des Abgasverhaltens des Fahrzeugs zu überprüfen wurde der Neue Europäische Fahrzyklus mit Shell Diesel-Kraftstoff dreifach wiederholt. Die Abweichungen der Messwerte lagen, wie erwartet, im Bereich des Gerätemessfehlers. Aus den drei einzelnen Messergebnissen mit Shell-Diesel wurden anschließend Mittelwerte gebildet, die im Weiteren zum Vergleich mit anderen Kraftstoffarten herangezogen werden. Tabelle 8-19 im Anhang zeigt die Ergebnisse der einzelnen Messungen und die daraus gebildeten Mittelwerte. Auf gleiche Weise konnte mit den Messungen im Mikroemulsionsbetrieb mit definiertem Wassergehalt verfahren werden, aus zwei einzelnen Messungen wurden Mittelwerte gebildet (Tabelle 8-20, Anhang), die zu weiteren Auswertung benutzt werden. Alle weiteren Tests wurden einfach gefahren. Angesichts der stabilen Messwerte in den wiederholten Messungen, wurde davon ausgegangen, dass die Abweichungen nur im Bereich der Messgenauigkeit der Geräte liegen.

Um den Einfluss des Basiskraftstoffs auf das Abgasverhalten auszuschließen wurde eine Referenzmessung (NEFZ, Warmstart) mit dem Zertifizierungskraftstoff der Firma Haltermann durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen und prozentuale Abweichungen der Messung mit Haltermann-Diesel im Vergleich zu Shell-Diesel sind in der Tabelle 8-14 aufgelistet.

Bei der Betrachtung der Abweichungen in Prozent muss beachtet werden, dass die Beurteilung immer in Zusammenhang mit der Größenordnung erfolgen muss. Wenn man die Abweichung der Partikelmassen beim Haltermann-Diesel sieht, dann bewegen sich die Ergebnisse im Bereich der Messgenauigkeit der Partikelwaage. Die Beutelergebnisse zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Emissionen limitierter Schadstoffe durch den Shell-Diesel. Die Abweichungen sind auf Messgenauigkeit und normale Variationen bei der Durchführung der Tests zurückzuführen.

Tabelle 8-14: Messwerte der limitierten Abgaskomponenten und die prozentuale Abweichung der Abgasemissionen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Haltermann-Diesel im Vergleich zu Shell-Diesel.

NEFZ-Warmtest Shell- Diesel/Haltermann- Diesel		Shell-Diesel	Haltermann- Diesel	Änderung mit Haltermann- Diesel zu Shell- Diesel (Gesamt)
HC [g/km]	Phase 1	0.0048	0.0000	-100.0%
	Phase 2	0.0017	0.0000	
	Gesamt	0.0028	0.0000	
NO _x [g/km]	Phase 1	0.5938	0.5902	-0.6%
	Phase 2	0.3201	0.3173	
	Gesamt	0.4201	0.4174	
CO [g/km]	Phase 1	0.0125	0.0000	-100.0%
	Phase 2	0.0030	0.0000	
	Gesamt	0.0065	0.0000	
CO ₂ [g/km]	Phase 1	275.2000	279.6800	1.5%
	Phase 2	163.0367	165.0200	
	Gesamt	204.0000	207.0700	
PM [g/km]	Phase 1	0.0593	0.0643	7.6%
	Phase 2	0.0829	0.0890	
	Gesamt	0.0743	0.0800	
Verbrauch [l/km]	Phase 1	10.3937	10.5790	1.7%
	Phase 2	6.1630	6.2420	
	Gesamt	7.7043	7.833	

Im Weiteren wurde das Fahrzeug mit wasserhaltigen Kraftstoffen betrieben. Bei den Tests mit den Kraftstoffen definierter Zusammensetzung (Diesel, Mikroemulsion mit 14.95% Wasser) wurde das SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System abgeschaltet. Bei den Tests mit variabler Wasserbeimischung wurde Diesel+Konzentrat Komponente in den regulären Kraftstofftank gegeben und destilliertes Wasser aus einem separaten Tank zugeführt. Die gesamte während des Tests verbrauchte Wassermenge wurde aus der Massendifferenz des Wasserbehälters vor und nach dem Test errechnet. Das SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System wurde so eingestellt, dass der Motor beim Anfahren mit reinem Kraftstoff (Diesel+Konzentrat), im niedrigen Lastbereich mit nur 5% Wasser bis hin zu 20 % Wasser bei höheren Lasten betrieben wurde, der maximale Lastbereich kann allerdings nur im Autobahntest annähernd erreicht werden. So wurden im NEFZ-Test 0.715 kg Diesel+Konzentrat und 0.046 kg Wasser verbraucht, was einen Durchschnittswert von 6.0% Wasser auf die Kraftstoffmenge ergibt.

Aus den Messwerten der jeweiligen Abgasschadstoffkomponente beim Betrieb mit dem zu untersuchenden Kraftstoff bzw. separaten Wasserbeimischung und dem Betrieb mit reinem Diesel, wurde die prozentuale Abweichung über den NEFZ-Zyklus berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8-15 zusammengefasst. Die kompletten Messwerte befinden sich in der Tabelle 8-21.

Bei der Analyse der prozentualen Abweichungen der wasserhaltigen Kraftstoffe im Vergleich zu den Messungen mit Shell-Diesel konnte sowohl bei der Mikroemulsion mit einem Wassergehalt von 14.95% als auch bei der variablen betriebspunktabhängigen Wasserzugabe unter Bildung einer Mikroemulsion und der Emulsion eine eindeutige Reduktion der Partikelmasse festgestellt werden. Die Reduktion der Partikelmasse erreicht ein Maximum bei Verwendung der on-board hergestellten Mikroemulsion mit lastabhängigem Wassergehalt. Die Menge der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (HC) ist bei der Mikroemulsion mit festem Wassergehalt am größten, was auf eine unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs aufgrund des zu hohen Wassergehalts bei kleinen Lasten hindeutet. Beim Vergleich der prozentualen HC-Abweichungen beim Verbrennen der on-board gemischten Mikroemulsion und der Emulsion zeigt die Mikroemulsion einen um ca. 40% niedrigeren Wert. Die Emulsion setzt am effektivsten die Menge der Stickoxide herab aufgrund der größeren Wasserdomänen, die beim explosionsartigen Verdampfen die Verbrennungstemperatur im Motorraum partial absenken, aber auch eine erhöhte Menge der unverbrannten Kohlenwasserstoffen aufgrund der Flammenlöschung hervorrufen .

Tabelle 8-15: Prozentuale Abweichung der Abgasemissionen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis).

NEFZ-Test (Warmstart)	HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]	CO ₂ – Anteil CO ₂ -neutraler Komponenten [g/km]
Mikroemulsion (ME)	353.5%	-0.9%	9.0%	1.7%	-69.5%	1.7%	-14.5%
Mikroemulsion (ME) on-board	171.8%	5.4%	-33.5%	2.9%	-73.4%	2.9%	-13.3%
Emulsion(E) on-board	214.1%	-16.8%	-14.9%	2.1%	-60.6%	2.1%	1.1%

Bei der Betrachtung des CO₂-Ausstoßes muss die prozentuale Masse an biogenen Substanzen berücksichtigt werden, die als CO₂-neutral gelten, d.h. die Menge an CO₂, die beim Verbrennen frei wird, entspricht der, die beim Wachstum der Pflanze verbraucht

wird. Unter Berücksichtigung dieser Bilanz ist eine Einsparung an fossilen Brennstoffen und gleichzeitige Absenkung des CO₂-Ausstoßes bei der Mikroemulsion um bis zu ca. 15% festzustellen.

Die Auftragung der Messwerte der gesetzlich limitierten Schadstoffe in g/km in Abhängigkeit von der verwendeten Kraftstoffart in Abbildung 8-8 (und Abbildung 5-14) veranschaulicht die Messergebnisse.

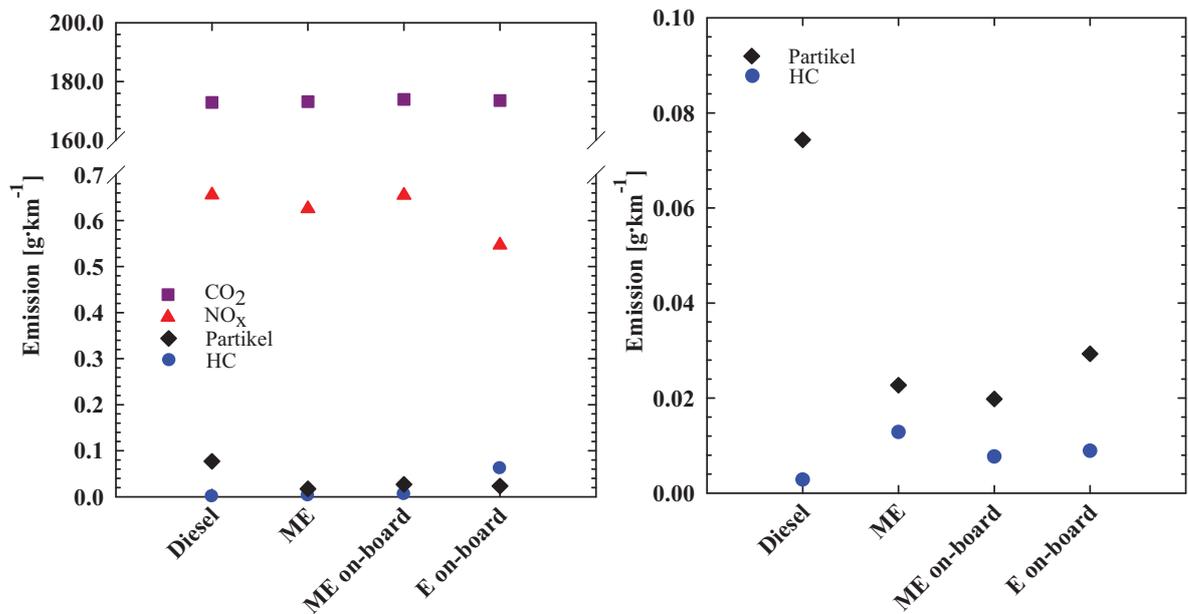


Abbildung 8-8: Emissionen der gesetzlich limitierten Abgasschadstoffe über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14,95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel. (Links: CO₂-, Partikel-, NO_x-, HC-Emissionen; rechts: Partikel-, HC-Emissionen vergrößerte y-Achse).

NEFZ-Tests, Modalergebnisse gesetzlich limitierter Schadstoffe

Vergleich des Betriebes mit Shell-Diesel und mit der Mikroemulsion (konstante 14,95% Wasser)

Die Modalwerte zeigen einen zeitdiskreten Verlauf der Emissionen über den Fahrzyklus. Dadurch wird es möglich, die einzelnen Phasen des Fahrzyklus zu bewerten. Gerade während der Startphase des Motors, der Beschleunigungsphasen und bei höherer Geschwindigkeit und damit höheren Lasten werden Anstiege der Schadstoffe im Abgas erkennbar. Die durch den Gesetzgeber limitierten Schadstoffe beschränken sich auf Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikel. Partikel werden auf Filterplättchen gesammelt und gewogen und können nicht zeitdiskret erfasst werden. Abbildung 8-9 zeigt den Verlauf der CO₂-Emissionen im NEFZ-Zyklus beim Betrieb mit Shell-Diesel und der Mikroemulsion (14,95% Wasser).

Der gesamte Verlauf der beiden Kurven in Phasen konstanter Geschwindigkeiten und geringen Beschleunigungen ist nahezu identisch, bis auf die Phasen intensiverer Beschleunigungen (Spitzenwerte als Beispiel rot umrandet), in denen Spitzenwerte bei dem Betrieb des Fahrzeugs mit der Mikroemulsion wesentlich niedriger als beim Diesel ausfallen.

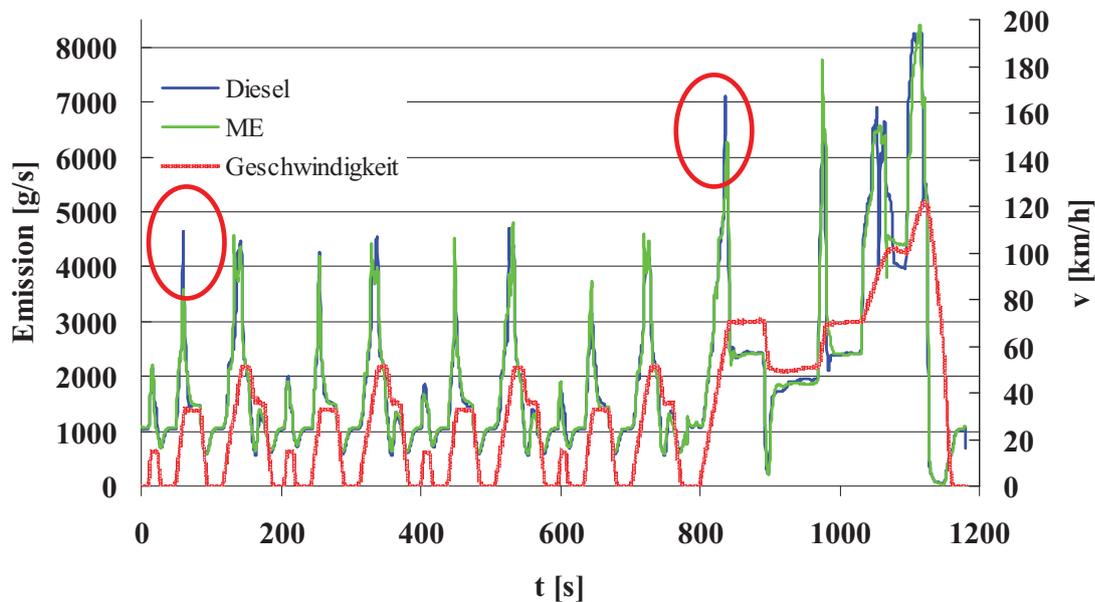


Abbildung 8-9: Modalverlauf des CO₂-Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im Betrieb mit Diesel und mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser).

Der Verlauf der Konzentrationen des HC-Ausstoßes (Abbildung 8-10) zeigt, dass besonderes bei niedrigeren Geschwindigkeiten und somit kleineren Lasten in den Beschleunigungsphasen eindeutig mehr unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Betrieb mit der Mikroemulsion emittiert werden als im Betrieb mit reinem Diesel. In den Phasen höherer Geschwindigkeiten reduziert sich der HC-Ausstoß beim Verbrennen der Mikroemulsion bis auf die Werte des reinen Diesels und tiefer. Daraus kann man schließen, dass ein Wasseranteil von 14.95% nicht für alle Fahrtphasen, bzw. nicht für alle Betriebspunkte des Motors geeignet ist.

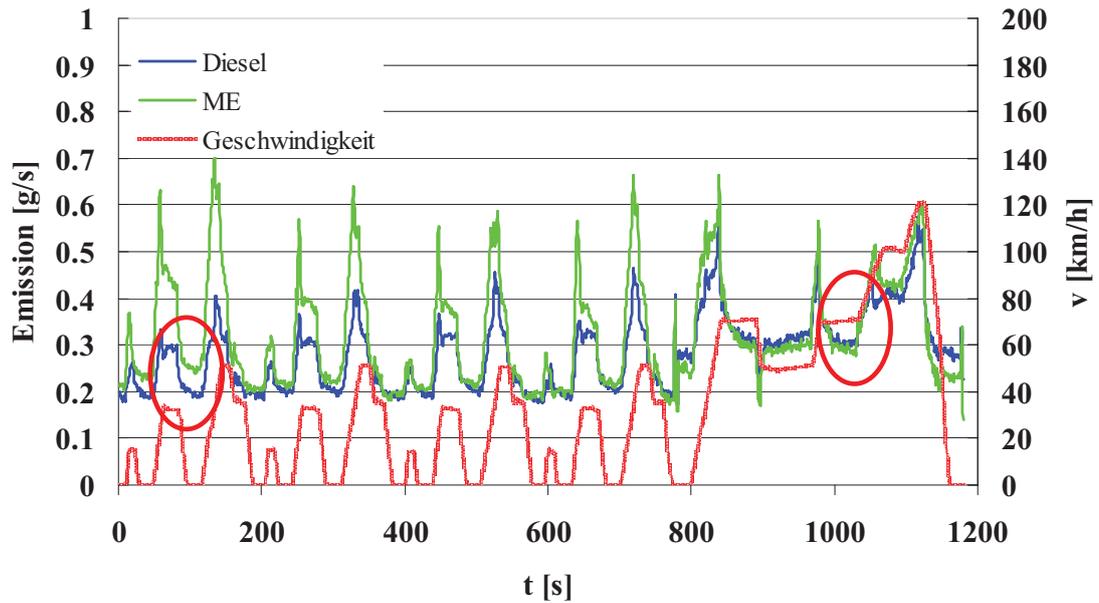


Abbildung 8-10: Modalverlauf des HC-Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im Betrieb mit Diesel und mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser).

Der modale Verlauf des Ausstoßes der Stickoxide (Abbildung 8-11) zeigt eine leichte Absenkung der NO_x -Werte im Betrieb mit der Mikroemulsion in den Konstantfahrphasen und eine geringfügige Erhöhung bei längeren Beschleunigungsphasen. Während der Phase mit der höchsten Geschwindigkeit (120 km/h, rot umrandet) sinkt der NO_x -Ausstoß deutlich.

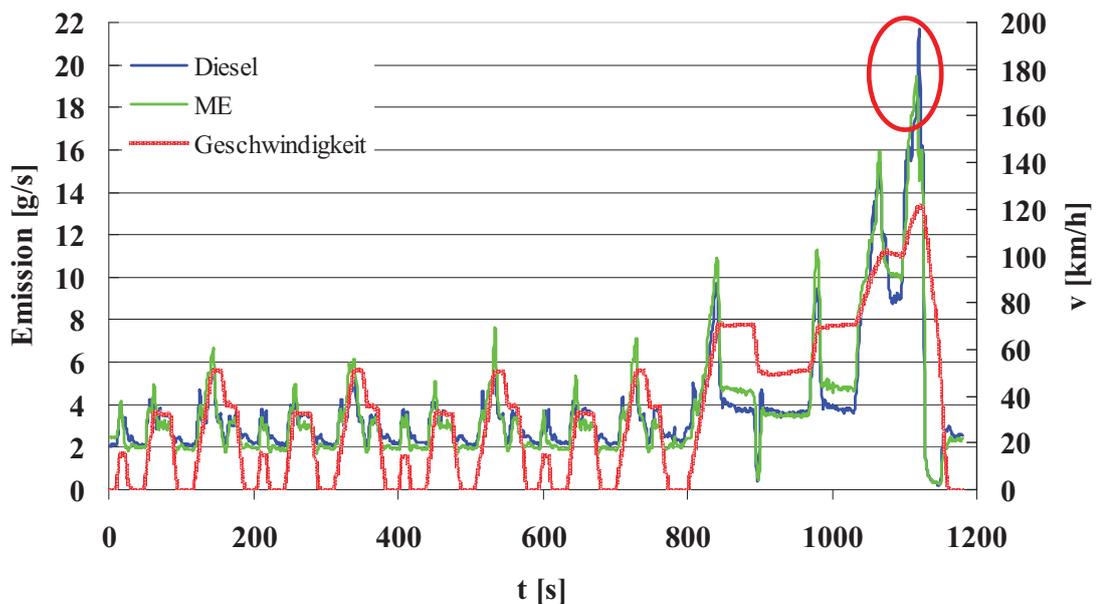


Abbildung 8-11: Modalverlauf des NO_x -Ausstoßes im NEFZ-Test (Warmstart) im Betrieb mit Diesel und mit der Mikroemulsion (14.95% Wasser).

Vergleich des Betriebes mit Shell-Diesel beim Kalt- und Warmstart

Die modal aufgelösten Messungen im NEFZ-Test mit Shell-Diesel im kalten und warmen Motorbetrieb zeigen, dass der CO_2 - und HC-Ausstoß (entspr. Abbildung 8-12, Abbildung 8-13) beim Kaltstart, wie erwartet, deutlich erhöht sind. NO_x -Ausstoß (Abbildung 8-14) fällt im kalten Motorbetrieb niedriger aus. Da die NO_x -Bildung von den im Brennraum herrschenden Temperaturen abhängt, wird die Bildung vom thermischen (Zeldovich) NO durch tiefere Brennraumtemperatur unterdrückt.

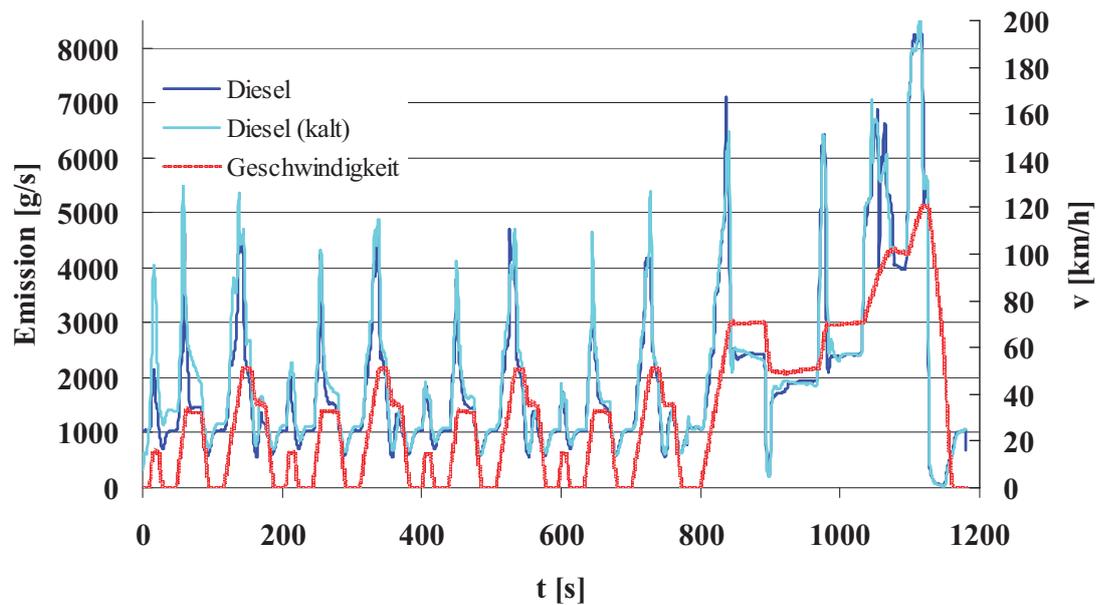


Abbildung 8-12: Modalverlauf des CO_2 -Ausstoßes im NEFZ-Test im Betrieb mit Diesel Kalt- und Warmstart.

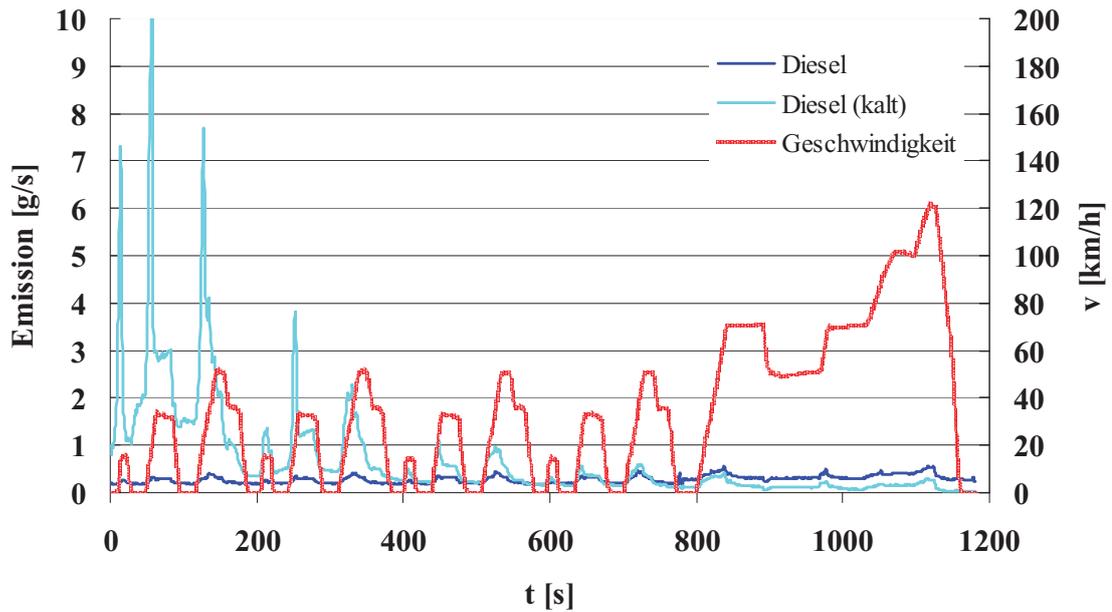


Abbildung 8-13: Modalverlauf des HC-Ausstoßes im NEFZ-Test im Betrieb mit Diesel Kalt- und Warmstart.

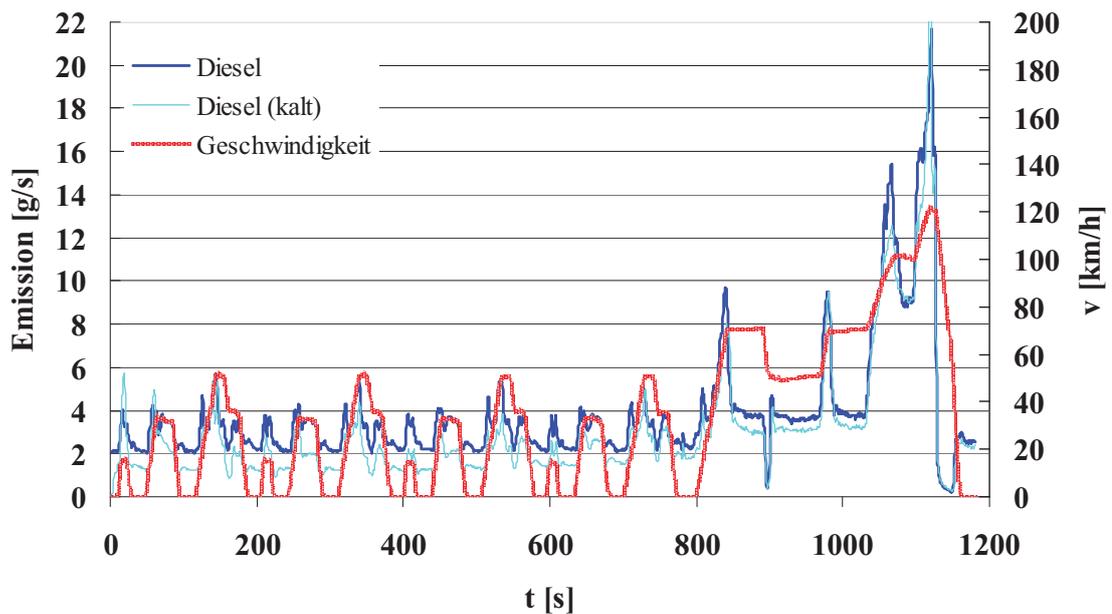


Abbildung 8-14: Modalverlauf des NO_x-Ausstoßes im NEFZ-Test im Betrieb mit Diesel Kalt- und Warmstart.

Autobahntest, Beutelergebnisse

In den nachfolgenden Autobahntests konnte das Abgasverhalten des Fahrzeugs unter den Bedingungen geprüft werden, die in den gesetzlich vorgeschriebenen Tests (NEFZ) nicht berücksichtigt werden. Es wurde eine durchschnittliche Autobahnfahrt mit den Geschwindigkeiten von bis zu 160 km/h simuliert.

Technische Durchführung (Wechsel der Kraftstoffart und des Betriebs mit und ohne SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-Systems) erfolgte wie in den NEFZ-Tests (s.o.). Die gesamte während des Tests verbrauchte Wassermenge wurde, wie auch im NEFZ-Test, aus der Massendifferenz des Wasserbehälters vor und nach dem Test errechnet. So wurden im Autobahntest 1.783 kg Diesel+Konzentrat und 0.301 kg Wasser verbraucht, was einen Durchschnittswert von 14.5% Wasser auf die Kraftstoffmenge ergibt.

Aus den Messwerten der jeweiligen Abgasschadstoffkomponente beim Betrieb mit dem zu untersuchenden Kraftstoff bzw. separaten Wassereinspritzung und dem Betrieb mit reinem Diesel, wurde die prozentuale Abweichung über den Autobahn-Zyklus berechnet, die Ergebnisse sind in der Tabelle 5-7 zusammengefasst. Die kompletten Messwerte befinden sich im Anhang, Tabelle 8-22.

Tabelle 8-16: Prozentuale Abweichung der Abgasemissionen über den Autobahntest mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis).

Autobahntest	HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]	CO ₂ – Anteil CO ₂ -neutraler Komponenten [g/km]
Mikroemulsion (ME)	233.3%	-4.5%	-100.0%	0.2%	-77.7%	0.1%	-16.1%
Mikroemulsion (ME) on-board	555.6%	-0.1%	-72.9%	0.6%	-65.0%	0.6%	-15.6%
Emulsion (E) on-board	6777.8%	-16.6%	-14.9%	0.4%	-69.8%	0.5%	-0.5%

Analyse der prozentualen Abweichungen der Abgaswerte im Vergleich zu den Messungen mit Shell-Diesel zeigt die Mikroemulsion mit dem definierten Wasseranteil von 14.95% als die Kraftstoffalternative mit der größten Absenkung der Partikelmasse um ca. 80%, einer geringfügigen Steigerung der Menge der unverbrannten Kohlenwasserstoffe, gleichzeitigen Reduktion der Stickoxide um ca. 5% und einer CO₂-Einsparung (unter Berücksichtigung des prozentualen Massenanteils der CO₂-neutralen Kraftstoffkomponenten) von ca. 16%. Im Betrieb mit der on-board hergestellten Mikroemulsion mit betriebspunktabhängigen Wasserzugabe steigen die HC-Emissionswerte, die Verminderung der Partikelmasse liegt bei 65% und die CO₂-Einsparung (unter Berücksichtigung des prozentualen Massenanteils der CO₂-neutralen Kraftstoffkomponenten) erreicht fast die 16%-Grenze, analog zu der Mikroemulsion mit 14.95% Wasser. Bei dem Motorbetrieb mit der on-board hergestellten Emulsion werden ca. 70%-ige Partikelmasseminderung und ca. 17%-ige NO_x-Reduktion erreicht. Die Masse

der unverbrannten Kohlenwasserstoffe steigt im Vergleich zum reinen Diesel-Betrieb um das 70-fache an.

Zur Veranschaulichung der Messergebnisse wurden die Messwerte der gesetzlich limitierten Schadstoffen in g/km in Abhängigkeit von der verwendeten Kraftstoffart in Abbildung 8-15 (und Abbildung 5-18) aufgetragen.

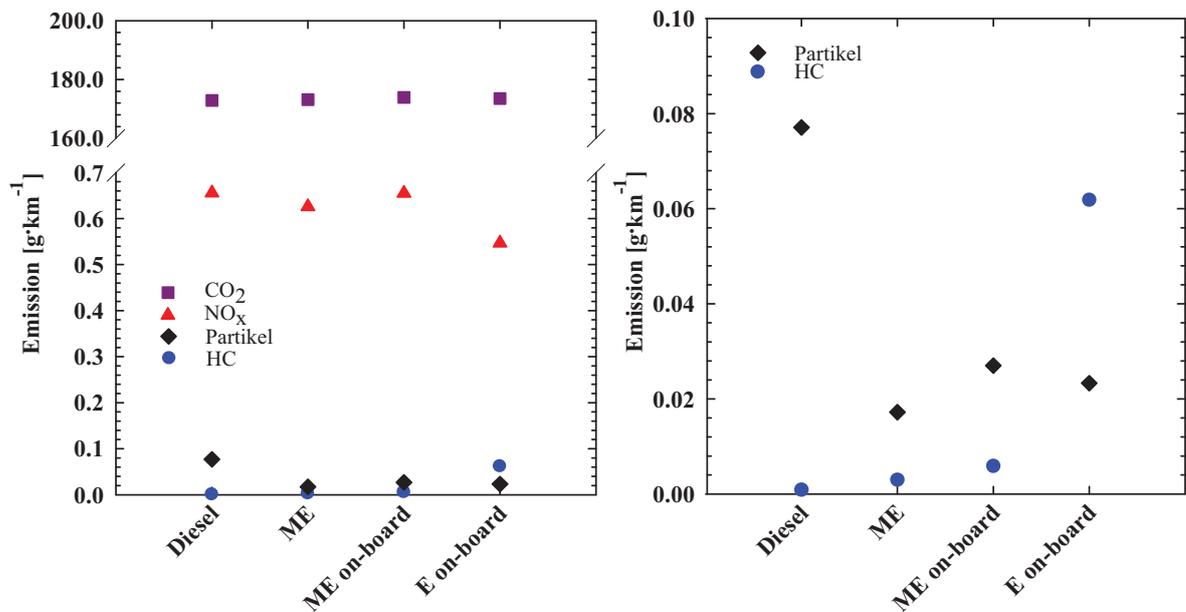


Abbildung 8-15: Emissionen der gesetzlich limitierten Abgasschadstoffe über den Autobahntest mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14,95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion im Vergleich zu Shell-Diesel. (Links: CO₂-, Partikel-, NO_x-, HC-Emissionen; rechts: Partikel-, HC-Emissionen vergrößerte y-Achse).

Die durchgeführten Messungen haben bestätigt, dass durch den Einsatz der wasserhaltigen Kraftstoffe eine Minderung der Partikelmasse im Abgas eines Diesel-Pkws um bis zu 80% erreicht werden kann.

Die effizienteste Absenkung der Partikelmasse im NEFZ-Test wurde beim Einsatz der Mikroemulsion als Kraftstoff erreicht. Die bei der Herstellung des Mikroemulsionskraftstoffs eingesetzten biogenen Komponenten ermöglichen eine bis zu 16%-ige Reduktion des CO₂-Ausstoßes und tragen insgesamt zur Nachhaltigkeit bei. Der gesamte Kraftstoffverbrauch unabhängig von der eingesetzten Wassermenge gleicht dem des reinen Diesels. Die genaue Berechnung liefert eine Einsparung der fossilen Energieträger um bis zu 16%. Trotz der deutlichen Minderung des Brennwertes des wasserhaltigen Kraftstoffs von 5% bei der Diesel+Konzentrat Mischung ($H_u = 40,75$) bis hin zu 22% bei der Mikroemulsion ($H_u = 33,54$), die bei hohen Lasten von SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System hergestellt wird und 20% Wasser enthält, erfolgt keinen

Anstieg des brutto Verbrauchs des energieliefernden Kraftstoffes. Außerdem bietet der Betrieb des Diesel-Fahrzeugs mit dem on-board SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System, das durch eine lastabhängige Dosierung des Wassers eine auf den Betriebspunkt des Motors abgestimmte Wasser-Kraftstoff-Mischung herstellt, einige Vorteile. Das System ermöglicht eine Absenkung der Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe beim Fahren im Niederlastbereich durch das Variieren der dem Kraftstoff zugegebenen Wassermenge.

Es konnte ein eindeutiger Unterschied im Abgasverhalten des Fahrzeugs zwischen dem Mikroemulsions- und dem Emulsionskraftstoff festgestellt werden. Die Minderung der Partikelmasse fällt bei der Verwendung der Emulsion geringer aus, es erfolgt eine ca.16%-tige Reduktion des NO_x -Ausstoßes und der Anstieg der Masse der unverbrannten Kohlenwasserstoffe um das 70-fache bei dem Autobahntest. Die Mikroemulsion bewirkt zwar keine deutliche Absenkung der NO_x -Emissionen, aber der Anstieg der Masse der unverbrannten Kohlenwasserstoffe überschreitet den Wert des reinen Diesels maximal um das 5-fache beim Autobahntest. Die geringer ausfallende Menge der HC-Emissionen, ca. 5%-tige Absenkung des NO_x -Ausstoßes und eine ca. 80%-tige Minderung der Partikelmasse spricht für die Verwendung der definierten Mikroemulsion mit 14.95% Wasser beim Betrieb des Motors im hohen Lastbereich (Autobahntest).

Der Vergleich der NEFZ-Tests mit einem Kaltstart zeigt einen 2-fachen Anstieg der HC-Emissionen bei der Mikroemulsion (14.95% Wasser) im Vergleich zu Diesel-Kraftstoff, der durch eine zu hohe Wasserdosierung bedingt ist, vergleicht man aber den Betrieb mit den jeweiligen Kraftstoffarten (Diesel, Mikroemulsion) im kalten und warmen Zustand des Motors, so liegen die prozentualen Abweichungen aller Abgaskomponenten im gleichen Bereich, bis auf die NO_x - und Partikelmasse, die bei der Mikroemulsion um die Hälfte kleiner ausfallen.

Zusammenfassung

Mit dem Untersuchungsvorhaben sollte geprüft werden inwiefern sich die Verwendung der wasserhaltigen Kraftstoffe und der Einsatz des SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System auf das Abgasverhalten eines Diesel-Motors auswirken.

Beim Betrieb des Fahrzeugs mit der Mikroemulsion mit und ohne das SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-System wurde eine 80%-ige Reduktion der Partikelmasse im Abgas des Diesel Fahrzeugs BMW 530D erreicht.

Die mit Hilfe des SKARABÄUS-Emulsions-Kraftstoff-Systems auf den Betriebspunkt

des Motors abgestimmte Wasserdosierung ermöglicht, zusätzlich zur Partikelmasse-Minderung, eine effizientere Verbrennung des Kraftstoffs und daraus resultierende Reduktion der HC-Emissionen im Niederlastbereich.

Es konnte ein signifikanter Einfluss der Größe der Wasserdomeänen im Kraftstoff auf die innermotorische Verbrennung festgestellt werden. Die HC-Emissionen fallen bei der Mikroemulsion mit der im nm-Bereich liegenden Strukturgröße wesentlich geringer aus, als bei der Emulsion mit der polydispersen Tröpfchenverteilung mit dem im µm-Bereich liegendem Durchmesser.

Vollständige Tabellen:

Tabelle 8-17: Auflistung der durchgeführten Messungen beim TÜV Nord, Essen.

Nr.	Messung	Datum	Kraftstoffart	Auswertung
1	NEFZ-Warmstart Serie (modal)	07.12.2206	Shell-Diesel	Orientierungs- Messungen
2	NEFZ-Warmstart ohne AGR (modal)	07.12.2006		
3	NEFZ-Warmstart Serie (modal)	07.12.2006	Mikroemulsion (14.95% H ₂ O)	
4	NEFZ-Warmstart Serie (modal)	07.12.2006	Mikroemulsion on-board	
5	NEFZ-Kaltstart (modal)	14.12.2006	Shell-Diesel	
6	NEFZ-Warmstart	11.12.2206	Shell-Diesel	Mittelwert NEFZ-Warmstart
7	NEFZ-Warmstart nach Autobahntest	11.12.2006		
8	NEFZ-Warmstart (modal)	13.12.2006		
9	Autobahntest	11.12.2006	Shell-Diesel	
10	NEFZ-Warmstart	14.12.2006	Haltermann-Diesel	
11	NEFZ-Kaltstart (modal)	12.12.2006	Mikroemulsion (14.95% H ₂ O)	
12	NEFZ-Warmstart	11.12.2006	Mikroemulsion (14.95% H ₂ O)	Mittelwert NEFZ-Warmstart
13	NEFZ-Warmstart (modal)	13.12.2006		
14	Autobahntest	11.12.2006	Mikroemulsion (14.95% H ₂ O)	
15	NEFZ-Warmstart	14.12.2006	Mikroemulsion on-board	
16	Autobahntest	14.12.2006		
17	NEFZ-Warmstart	12.12.2006	Emulsion	
18	Autobahntest	12.12.2006	on-board	

Tabelle 8-18: Abgasemissionen und ihre prozentuale Abweichungen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Shell-Diesel (ohne AGR) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion im Vergleich zu Shell-Diesel (Serie, Basis) in Orientierungsmessungen.

NEFZ-Test Warmstart		Diesel (Serie)	Diesel ohne AGR	Änderung mit Diesel (Serie) zu Diesel ohneAGR (Gesamt)	ME	Änderung mit ME zu Diesel (Serie) (Gesamt)	ME on-board	Änderung mit ME on-board zu Diesel (Serie) (Gesamt)
HC [g/km]	Phase 1	0.0266	0.1100	302.1%	0.0512	82.1%	0.0679	158.6%
	Phase 2	0.0068	0.0255		0.0109		0.0181	
	Gesamt	0.0140	0.0563		0.0255		0.0362	
NO _x [g/km]	Phase 1	0.6368	2.1245	246.1%	0.4940	-9.7%	0.4696	-10.9%
	Phase 2	0.3169	1.1408		0.3331		0.3378	
	Gesamt	0.4332	1.4995		0.3913		0.3858	
CO [g/km]	Phase 1	0.0000	0.0000	0.0%	0.0000	0.0%	0.0000	0.0%
	Phase 2	0.0000	0.0000		0.0000		0.0000	
	Gesamt	0.0000	0.0000		0.0000		0.0000	
CO ₂ [g/km]	Phase 1	266.4300	271.6700	-0.2%	280.8400	2.7%	281.1900	4.1%
	Phase 2	169.3800	165.4300		170.3200		173.9500	
	Gesamt	204.6700	204.1700		210.2900		212.9600	
PM [g/km]	Phase 1	0.1124	0.0399	-80.6%	0.0294	-84.1%	0.0221	-87.0%
	Phase 2	0.1970	0.0280		0.0246		0.0213	
	Gesamt	0.1663	0.0323		0.0264		0.0216	
Verbrauch [l/km]	Phase 1	10.0640	10.2720	-0.2%	10.6110	2.8%	10.6260	4.1%
	Phase 2	6.3690	6.2500		6.4330		6.5710	
	Gesamt	7.7300	7.7160		7.9430		8.0460	

Tabelle 8-19: Abgasemissionen im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ, Warmstart) mit Shell Diesel-Kraftstoff.

Diesel (Shell)		HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]
NEFZ- Warmstart 11.12.2206	Phase 1	0.0019	0.6016	0.0033	275.9400	0.0619	10.4210
	Phase 2	0.0000	0.3244	0.0000	163.3400	0.0869	6.1860
	Gesamt	0.0007	0.4256	0.0012	204.4400	0.0778	7.7200
NEFZ- Warmstart (nach Autobahnt est) 11.12.2006	Phase 1	0.0002	0.5998	0.0257	269.3100	0.0530	10.5890
	Phase 2	0.0000	0.3195	0.0000	159.8900	0.0792	6.2650
	Gesamt	0.0001	0.4216	0.0094	199.7600	0.0697	7.8490
NEFZ- Warmstart 13.12.2006	Phase 1	0.0123	0.5801	0.0085	280.3500	0.0630	10.1710
	Phase 2	0.0050	0.3164	0.0089	165.8800	0.0827	6.0380
	Gesamt	0.0077	0.4130	0.0088	207.8000	0.0755	7.544
Mittelwert NEFZ- Warmstart	Phase 1	0.0048	0.5938	0.0125	275.2000	0.0593	10.3937
	Phase 2	0.0017	0.3201	0.0030	163.0367	0.0829	6.1630
	Gesamt	0.0028	0.4201	0.0065	204.0000	0.0743	7.7043

Tabelle 8-20: Abgasemissionen im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ, Warmstart) mit Miroemulsion auf Basis von Shell Diesel-Kraftstoff.

Mikroemulsion (14.95% H ₂ O)		HC [g/km]	NO _x [g/km]	CO [g/km]	CO ₂ [g/km]	PM [g/km]	Verbrauch [l/km]
NEFZ- Warmstart 11.12.2206	Phase 1	0.0122	0.5443	0.0000	276.7300	0.0229	10.4520
	Phase 2	0.0000	0.3372	0.0138	163.9200	0.0230	6.1910
	Gesamt	0.0045	0.4129	0.0087	205.1200	0.0230	7.747
NEFZ- Warmstart 13.12.2006	Phase 1	0.0383	0.5573	0.0000	283.7800	0.0228	10.7210
	Phase 2	0.0114	0.3398	0.0084	167.0500	0.0221	6.3100
	Gesamt	0.0212	0.4196	0.0054	209.8500	0.0224	7.927
Mittelwert NEFZ- Warmstart	Phase 1	0.0253	0.5508	0.0000	280.2550	0.0229	10.5865
	Phase 2	0.0057	0.3385	0.0111	165.4850	0.0226	6.2505
	Gesamt	0.0129	0.4163	0.0071	207.4850	0.0227	7.837

Tabelle 8-21: Abgasemissionen und ihre prozentuale Abweichungen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion (Durchschnittswassergehalt 6.0%) im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis).

NEFZ-Test Warmstart		Diesel	ME	Änderung mit ME zu Diesel (Gesamt)	ME on-board	Änderung mit ME on-board zu Diesel (Gesamt)	E on-board	Änderung mit E on-board zu Diesel (Gesamt)
HC [g/km]	Phase 1	0.0048	0.0253	353.5%	0.0174	171.8%	0.0196	214.1%
	Phase 2	0.0017	0.0057		0.0022		0.0028	
	Gesamt	0.0028	0.0129		0.0077		0.0089	
NOx [g/km]	Phase 1	0.5938	0.5508	-0.9%	0.5828	5.4%	0.4614	-16.8%
	Phase 2	0.3201	0.3385		0.3624		0.2846	
	Gesamt	0.4201	0.4163		0.4428		0.3493	
CO [g/km]	Phase 1	0.0125	0.0000	9.0%	0.0119	-33.5%	0.0149	-14.9%
	Phase 2	0.0030	0.0111		0.0000		0.0001	
	Gesamt	0.0065	0.0071		0.0043		0.0055	
CO2 [g/km]	Phase 1	275.2000	280.2550	1.7%	284.5100	2.9%	281.5900	2.1%
	Phase 2	163.0367	165.4850		167.0700		166.0400	
	Gesamt	204.0000	207.4850		209.9300		208.2900	
PM [g/km]	Phase 1	0.0593	0.0229	-69.5%	0.0205	-73.4%	0.0230	-60.6%
	Phase 2	0.0829	0.0226		0.0195		0.0329	
	Gesamt	0.0743	0.0227		0.0198		0.0293	
Verbrauch [l/km]	Phase 1	10.3937	10.5865	1.7%	10.7470	2.9%	10.6370	2.1%
	Phase 2	6.1630	6.2505		6.3090		6.2700	
	Gesamt	7.7043	7.837		7.9290		7.8670	

Tabelle 8-22: Abgasemissionen ihre prozentuale Abweichungen über den Autobahntest mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% und mit der on-board hergestellten Mikroemulsion und Emulsion (Durchschnittswassergehalt 6.0%) im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis).

Autobahntest		Diesel	ME	Änderung mit ME zu Diesel von Gesamt	ME on-board	Änderung mit ME on-board zu Diesel von Gesamt	E on-board	Änderung mit E on-board zu Diesel von Gesamt
HC [g/km]	Phase 1	0.0000	0.0000	233.3%	0.0000	555.6%	0.0623	6777.8%
	Phase 2	0.0000	0.0000		0.0024		0.0616	
	Phase 3	0.0030	0.0096		0.0167		0.0615	
	Gesamt	0.0009	0.0030		0.0059		0.0619	
NOx [g/km]	Phase 1	0.4437	0.3954	-4.5%	0.4655	-0.1%	0.3585	-16.6%
	Phase 2	0.5280	0.5324		0.5570		0.4447	
	Phase 3	1.0465	1.0070		0.9892		0.8834	
	Gesamt	0.6558	0.6260		0.6551		0.5469	
CO [g/km]	Phase 1	0.0096	0.0000	-100.0%	0.0048	-72.9%	0.0048	-5.7%
	Phase 2	0.0108	0.0000		0.0000		0.0000	
	Phase 3	0.0000	0.0000		0.0000		0.0150	
	Gesamt	0.0070	0.0000		0.0019		0.0066	
CO2 [g/km]	Phase 1	155.0200	153.6800	0.2%	153.8900	0.6%	154.6300	0.4%
	Phase 2	171.9900	171.8400		172.2600		171.8500	
	Phase 3	196.5600	199.1700		200.9700		199.1800	
	Gesamt	172.9000	173.1600		173.9000		173.5200	
PM [g/km]	Phase 1	0.0796	0.0138	-77.7%	0.0206	-65.0%	0.0202	-69.8%
	Phase 2	0.0873	0.0168		0.0206		0.0257	
	Phase 3	0.0644	0.0218		0.0410		0.0251	
	Gesamt	0.0771	0.0172		0.0270		0.0233	
Verbrauch [l/km]	Phase 1	5.8550	5.8030	0.1%	5.8110	0.6%	5.8470	0.5%
	Phase 2	6.4950	6.4890		6.5050		6.4970	
	Phase 3	7.4230	7.5220		7.5910		7.5300	
	Gesamt	6.5300	6.5390		6.5680		6.5600	

Tabelle 8-23: Abgasemissionen und ihre prozentuale Abweichungen über den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) mit Mikroemulsion mit dem definierten Wassergehalt von 14.95% im Vergleich zu Shell-Diesel (Basis) beim Kalt- und Warmstart.

NEFZ-Test Kaltstart/Warmstart		Shell- Diesel Kalt	Shell- Diesel Warm	Änderung mit Diesel Kalt zu Diesel Warm (Gesamt)	ME Kalt	Änderung mit ME Kalt zu Diesel Kalt (Gesamt)	ME Warm	Änderung mit ME Kalt zu ME Warm (Gesamt)
HC [g/km]	Phase 1	0.1830	0.0048		0.5808		0.0253	
	Phase 2	0.0054	0.0017		0.0130		0.0057	
	Gesamt	0.0705	0.0028	-96.0%	0.2220	214.9%	0.0129	-94.2%
NOx [g/km]	Phase 1	0.3945	0.5938		0.4595		0.5508	
	Phase 2	0.2902	0.3201		0.2938		0.3385	
	Gesamt	0.3284	0.4201	27.9%	0.3548	8.0%	0.4163	17.3%
CO [g/km]	Phase 1	1.0194	0.0125		3.3003		0.0000	
	Phase 2	0.0147	0.0030		0.0072		0.0111	
	Gesamt	0.3825	0.0065	-98.3%	1.2192	218.7%	0.0071	-99.4%
CO2 [g/km]	Phase 1	320.5700	275.2000		328.7100		280.2550	
	Phase 2	169.0700	163.0367		171.5100		165.4850	
	Gesamt	224.5300	204.0000	-9.1%	229.3600	2.2%	207.4850	-9.5%
Partikel [g/km]	Phase 1	0.0865	0.0593		0.0614		0.0229	
	Phase 2	0.0877	0.0829		0.0188		0.0226	
	Gesamt	0.0873	0.0743	-14.9%	0.0345	-60.5%	0.0227	-34.2%
Verbrauch [l/km]	Phase 1	12.1880	10.3937		12.6780		10.5865	
	Phase 2	6.3860	6.1630		6.4790		6.2505	
	Gesamt	8.5100	7.7043	-9.5%	8.7600	2.9%	7.837	-10.5%

8.7 Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Ethanol – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure/TEGO[®] SMO V

Tabelle 8-24: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselmotorkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) bei der Variation der Abgasrückführrate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	FSN	NO _x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO ₂ [kg/h]
Diesel	1171	95.5	0.63	0.032	7.107	12	0.043	6.538
Diesel	1175	101.6	9.49	0.067	4.605	11	0.055	6.540
Diesel	1175	101.8	14.63	0.095	3.220	12	0.079	6.478
Diesel	1175	96.7	20.29	0.231	2.022	12	0.117	6.491
Diesel	1175	97	24.21	0.480	1.292	12	0.174	6.410
Diesel	1175	99.7	30.05	1.660	0.709	13	0.333	6.427
ME 5.4%	1174	94.2	5.28	0.011	6.090	13	0.089	7.367
ME 5.4%	1174	90.7	9.42	0.012	4.809	13	0.105	7.481
ME 5.4%	1174	94.5	15.08	0.018	3.185	13	0.128	7.275
ME 5.4%	1174	88.6	19.49	0.027	2.193	13	0.165	7.195
ME 5.4%	1174	85.8	24.68	0.092	1.253	13	0.246	7.004
ME 5.4%	1172	94	29.02	0.280	0.927	14	0.432	7.050
ME 5.4%	1169	89.6	34.46	1.766	0.669	14	0.990	6.774
ME 5.4%	1167	93.8	39.62	4.863	0.556	13	3.989	6.682
ME 10.8%	1175	102.4	0.26	0.011	8.285	12	0.104	8.126
ME 10.8%	1175	93.6	9.62	0.012	4.574	13	0.104	7.087
ME 10.8%	1175	99.9	15.14	0.015	3.290	13	0.133	6.952
ME 10.8%	1175	94.8	20.01	0.020	2.079	14	0.169	6.743
ME 10.8%	1175	105.1	24.97	0.039	1.304	15	0.261	6.803
ME 10.8%	1175	96.9	29.53	0.093	1.027	15	0.354	6.917
ME 10.8%	1175	105.2	34.83	0.539	0.737	17	0.637	6.564
ME 10.8%	1175	99.9	39.83	2.567	0.655	17	2.081	6.809
ME 15.8%	1172	94.2	5.14	0.013	5.547	10	0.189	7.376
ME 15.8%	1173	88.1	9.57	0.011	4.480	11	0.177	6.852
ME 15.8%	1176	103.8	14.88	0.020	2.614	12	0.246	6.561
ME 15.8%	1176	98.2	19.39	0.020	1.806	13	0.289	6.487
ME 15.8%	1176	99.7	24.67	0.031	1.237	14	0.442	6.942
ME 15.8%	1176	92.9	29.97	0.038	0.946	15	0.534	6.700
ME 15.8%	1176	96.8	34.8	0.180	0.781	18	0.806	6.570
ME 15.8%	1176	84.4	39.86	1.263	0.681	25	2.220	6.474

Tabelle 8-25: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselmotorkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	[°KW]	FSN	NO _x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO ₂ [kg/h]
Diesel	1175	97.6	25.03	-11	0.342	1.974	12	0.303	6.403
Diesel	1175	102.8	24.64	-7	0.372	1.618	13	0.195	6.520
Diesel	1175	93.6	24.64	-3	0.493	1.201	13	0.148	6.515
Diesel	1175	100.7	24.9	1	0.598	0.837	14	0.122	6.506
ME 5.4%	1174	91.1	24.93	-11	0.080	1.744	14	0.423	6.622
ME 5.4%	1173	93	25.43	-7	0.084	1.297	13	0.345	7.058
ME 5.4%	1173	95.4	24.43	-3	0.081	1.161	13	0.210	6.920
ME 5.4%	1173	89.1	24.48	1	0.127	1.080	14	0.290	7.658
ME 5.4%	1172	88.6	24.31	5	0.288	0.915	18	0.624	7.155
ME 10.8%	1175	96.2	23.8	-11	0.032	2.459	15	0.319	6.713
ME 10.8%	1175	94.9	24.83	-7	0.038	1.515	15	0.249	6.700
ME 10.8%	1175	101	25.33	-3	0.037	1.180	15	0.236	6.734
ME 10.8%	1175	96	24.63	1	0.067	1.103	17	0.319	6.880
ME 10.8%	1175	104.4	24.57	5	0.172	0.994	26	0.716	6.941
ME 15.8%	1172	85.7	24.53	5	0.113	1.011	35	1.081	6.527
ME 15.8%	1172	95.4	24.73	1	0.054	1.103	20	0.631	6.962
ME 15.8%	1172	94.4	24.19	-3	0.022	1.282	14	0.389	6.980
ME 15.8%	1172	96.1	23.63	-7	0.016	1.833	12	0.379	7.622
ME 15.8%	1172	87.7	24.57	-11	0.017	2.134	11	0.416	6.837
ME 15.8%	1172	88.2	24.54	-11	0.018	2.082	11	0.437	6.869

Tabelle 8-26: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) bei der Variation des Raildrucks. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	p_{Rail} [bar]	FSN	NO _x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO ₂ [kg/h]
Diesel	1176	98.2	0.63	720	0.179	3.661	13	0.064	7.111
Diesel	1176	99	9.49	960	0.072	4.901	12	0.063	6.690
Diesel	1176	103.3	14.63	1200	0.04	6.472	12	0.063	6.868
Diesel	1176	93.3	20.29	1440	0.033	7.666	12	0.053	6.722
Diesel	1174	99.8	24.21	1680	0.031	9.247	50	0.076	6.885
ME 5.4%	1174	99.2	30.05	1680	0.017	8.547	16	0.087	6.572
ME 5.4%	1168	100.3	5.28	1440	0.021	7.378	17	0.093	6.807
ME 5.4%	1178	100.5	9.42	1200	0.022	6.077	18	0.088	6.896
ME 5.4%	1178	99.8	15.08	960	0.026	4.714	19	0.095	7.166
ME 5.4%	1180	104.5	19.49	720	0.057	3.182	20	0.117	7.291
ME 10.8%	1175	99.7	24.68	720	0.032	3.137	15	0.142	7.614
ME 10.8%	1175	99	29.02	960	0.011	4.465	13	0.111	7.245
ME 10.8%	1175	99.7	34.46	1440	0.006	6.838	12	0.105	6.782
ME 10.8%	1175	93.5	39.62	1680	0.011	8.188	12	0.093	6.903
ME 15.8%	1175	81.9	0.26	1680	0.013	6.471	9	0.140	5.820
ME 15.8%	1174	86.4	9.62	1440	0.015	6.333	10	0.182	6.918
ME 15.8%	1172	94.2	15.14	1200	0.013	5.547	10	0.189	7.376
ME 15.8%	1174	90.5	20.01	960	0.017	4.456	12	0.176	7.307
ME 15.8%	1172	86.9	24.97	720	0.042	3.184	14	0.236	7.921

Tabelle 8-27: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.%H₂O → ME 10.8 Gew.%H₂O → ME 15.8 Gew.%H₂O) bei der Variation des Raildrucks. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 1.2$ MPa, Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	p_{Rail} [bar]	FSN	NO _x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO ₂ [kg/h]
Diesel	1173	138.8	0.88	960	0.087	5.298	9	0.003	10.528
Diesel	1170	150.1	1.02	1200	0.079	6.767	10	0.003	10.301
Diesel	1172	146.4	0.98	1440	0.057	8.064	11	0.003	10.216
Diesel	1173	154	0.92	1680	0.036	9.370	10	0.003	10.256
ME 5.4%	1174	150.8	0.91	960	0.098	5.169	10	0.004	10.432
ME 5.4%	1174	144.6	1.03	1200	0.072	6.406	10	0.003	10.015
ME 5.4%	1171	146.4	0.97	1440	0.058	7.600	13	0.003	9.550
ME 5.4%	1169	139.2	1.04	1680	0.049	9.185	10	0.003	9.570
ME 10.8%	1173	150	0.25	960	0.099	4.934	14	0.028	10.044
ME 10.8%	1174	148.6	0.21	1200	0.061	6.726	13	0.002	10.337
ME 10.8%	1174	148.9	0.27	1440	0.044	7.443	11	0.002	9.183
ME 10.8%	1174	149.1	0.28	1680	0.037	9.125	8	0.002	9.891
ME 15.8%	1173	139.5	0.92	1680	0.043	9.025	7	0.023	9.848
ME 15.8%	1174	153.8	1.13	1440	0.051	7.732	8	0.002	10.312
ME 15.8%	1174	155.5	1.04	1200	0.066	6.233	9	0.034	10.420
ME 15.8%	1174	155	1.02	960	0.114	4.843	11	0.120	11.033

Tabelle 8-28: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselkraftstoff, mikroemulgiertem und emulgiertem Kraftstoff mit jeweils 21-22 Gew.%H₂O. Mikroemulsionssystem: H₂O/Ethanol – Diesel – NH₄Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO[®] SMO V, mit $\psi = 0.30$; $\delta = 0.67$; $\alpha = 61$ ($\hat{=}$ Gew.% H₂O 21-22) und entsprechendem γ -Wert $\gamma = 0.20$. Emulsionssystem Wasser – Diesel – TEGO[®] SMO V, mit 1Gew.% Tensid und 21-22 Gew.% Wasser. Nutzfahrzeugdieselmotor der Firma MAN, 5-Zylinder mit Direkteinspritzung, ATL-aufgeladen mit Ladeluftkühlung. Maximale Leistung von 191 kW bei 2000 min⁻¹, maximaler Drehmoment von 1050 Nm zwischen 1000 und 1500 min⁻¹. Die Einspritzung des Kraftstoffes erfolgt über eine elektronisch geregelte Reiheneinspritzpumpe. Hubraum $V_H = 9973 \text{ cm}^3$, Zylinderdurchmesser $D = 128 \text{ mm}$, Hub $S = 155 \text{ mm}$, Verdichtungsverhältnis $\epsilon = 17$. Die Herstellung der Mikroemulsion und der Emulsion erfolgte in der eingebauten SKARABÄUS-Mischeinheit.

Mikroemulsion									
Name	M_D	n	b	Opazität	HC	NOx	Col	CO2	FSN
Einheit	[Nm]	[U/min]	[kg/h]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Vol%]	
1	470.93	1159.57	13.14	0.42	42.24	722.39	105.10	6.40	0.08
2	706.16	1160.09	19.21	0.48	42.84	584.25	117.94	8.13	0.14
3	468.81	1479.93	17.46	0.54	42.10	581.21	106.40	5.99	0.04
4	703.82	1480.66	25.45	0.65	42.75	441.92	98.21	7.24	0.05
5	440.89	1800.19	21.50	0.45	40.00	693.45	79.20	5.74	0.05
6	661.85	1797.29	30.93	0.52	39.09	438.52	84.33	6.76	0.06
Der Wassergehalt liegt in allen Punkten zwischen 21 % und 22 %									
Emulsion Konznetrat 4									
Name	M_D	n	b	Opazität	HC	NOx	Col	CO2	FSN
Einheit	[Nm]	[U/min]	[kg/h]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Vol%]	
1	470.85	1158.41	12.68	0.89	40.80	660.12	76.59	6.27	0.15
2	705.97	1157.61	18.50	2.00	43.61	579.37	116.85	7.97	0.55
3	469.07	1476.69	16.80	0.91	33.18	516.57	73.47	5.88	0.15
4	704.12	1477.54	24.56	0.86	32.83	395.37	85.12	7.07	0.27
5	441.19	1798.93	20.76	0.76	32.23	640.08	61.35	5.65	0.13
6	662.05	1798.89	29.91	1.54	36.28	415.44	72.51	6.68	0.28
Der Wassergehalt liegt in allen Punkten zwischen 21 % und 22 %									

8.8 Motorische Untersuchungen des Systems H₂O/Ethanol – Diesel – Ethanolamin/Ölsäure/Walloxen OA 20

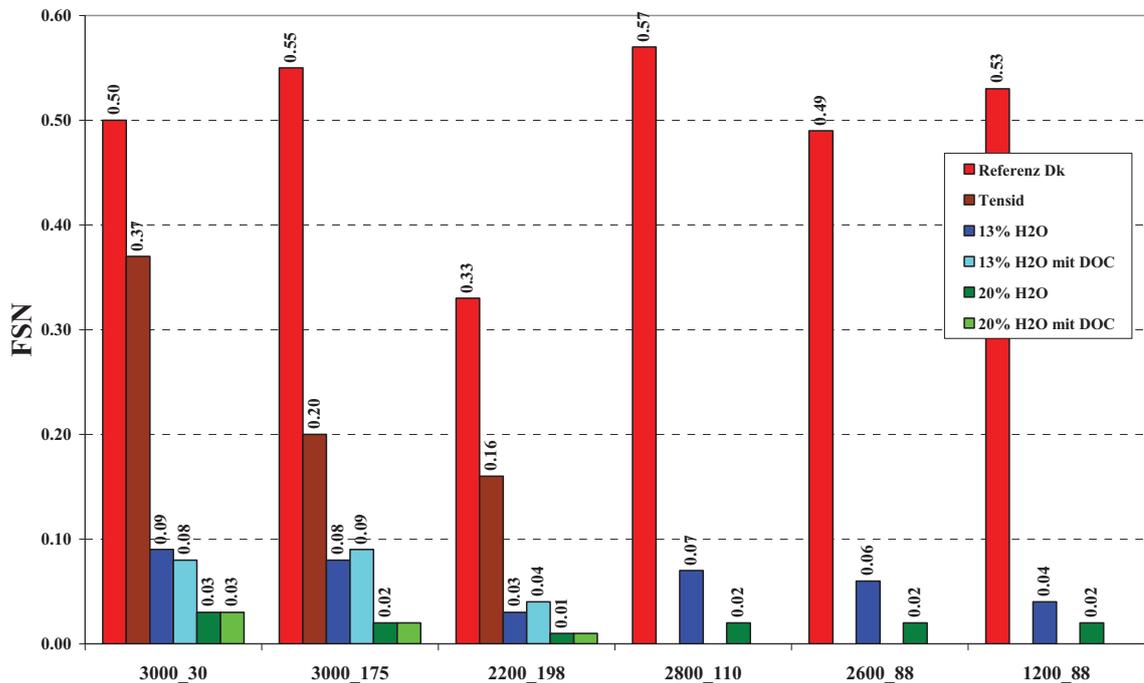


Abbildung 8-16: Absoluter Vergleich der Ruß-Emissionen (gemessen als FSN) mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

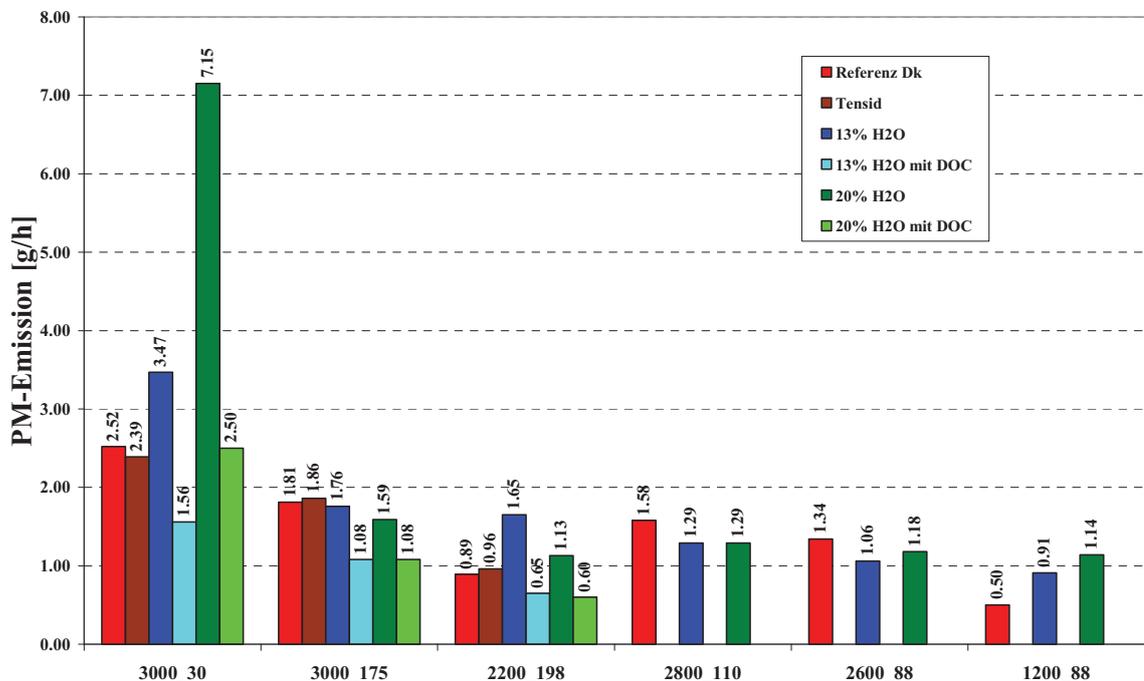


Abbildung 8-17: Absoluter Vergleich der Ruß-Emissionen (gravimetrische Messungen) mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

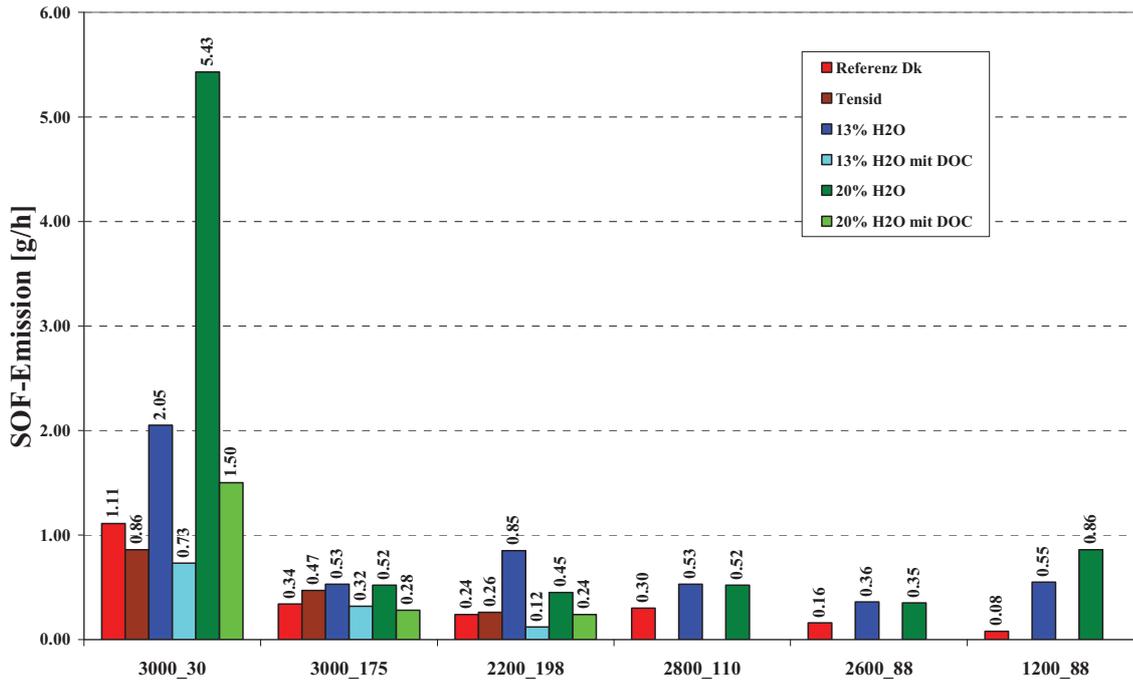


Abbildung 8-18: Absoluter Vergleich des Anteils der SOF(soluble organic fraction)-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

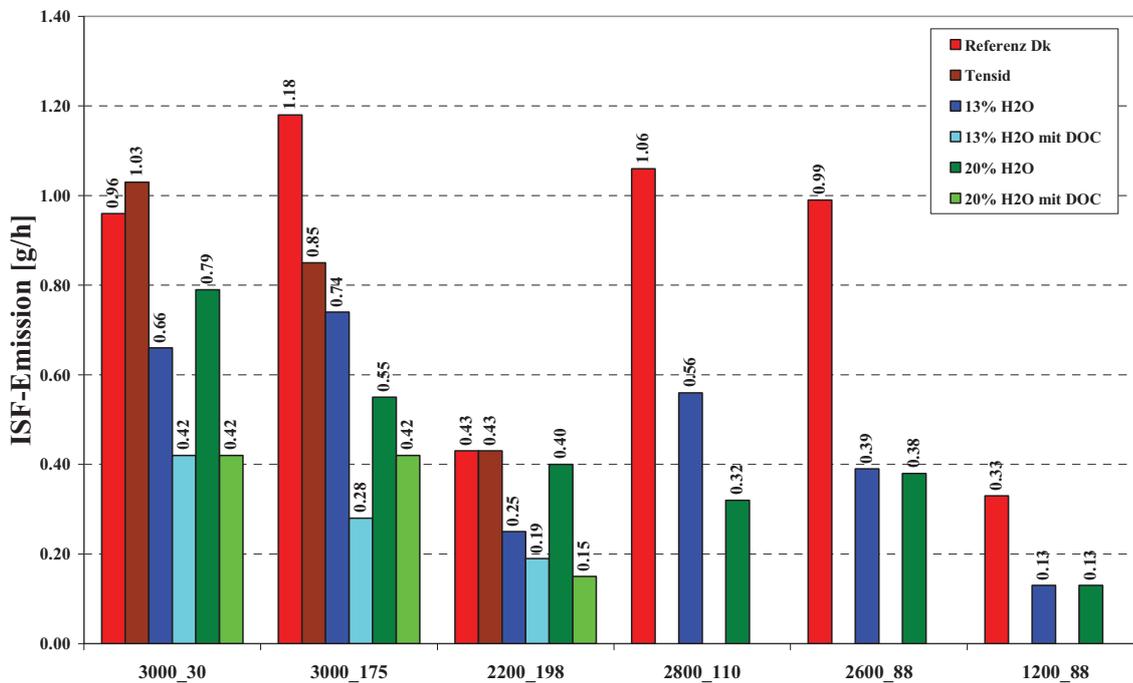


Abbildung 8-19: Absoluter Vergleich des Anteils der ISF(insoluble fraction)-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

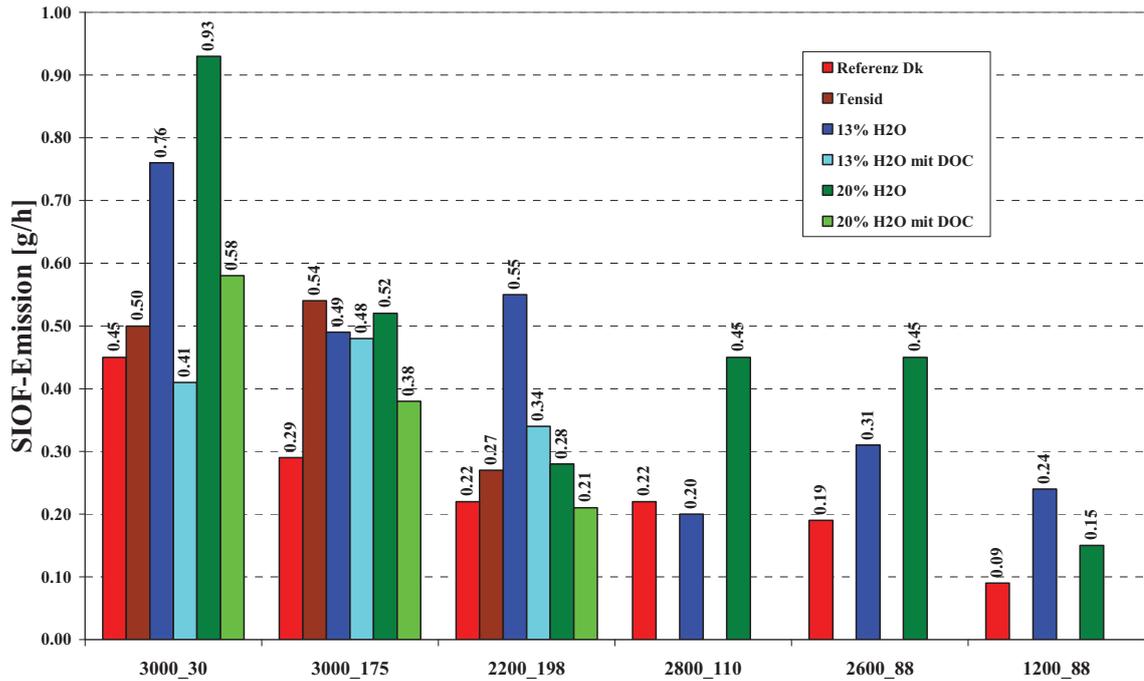


Abbildung 8-20: Absoluter Vergleich des Anteils der SIOF(soluble inorganic fraction)-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

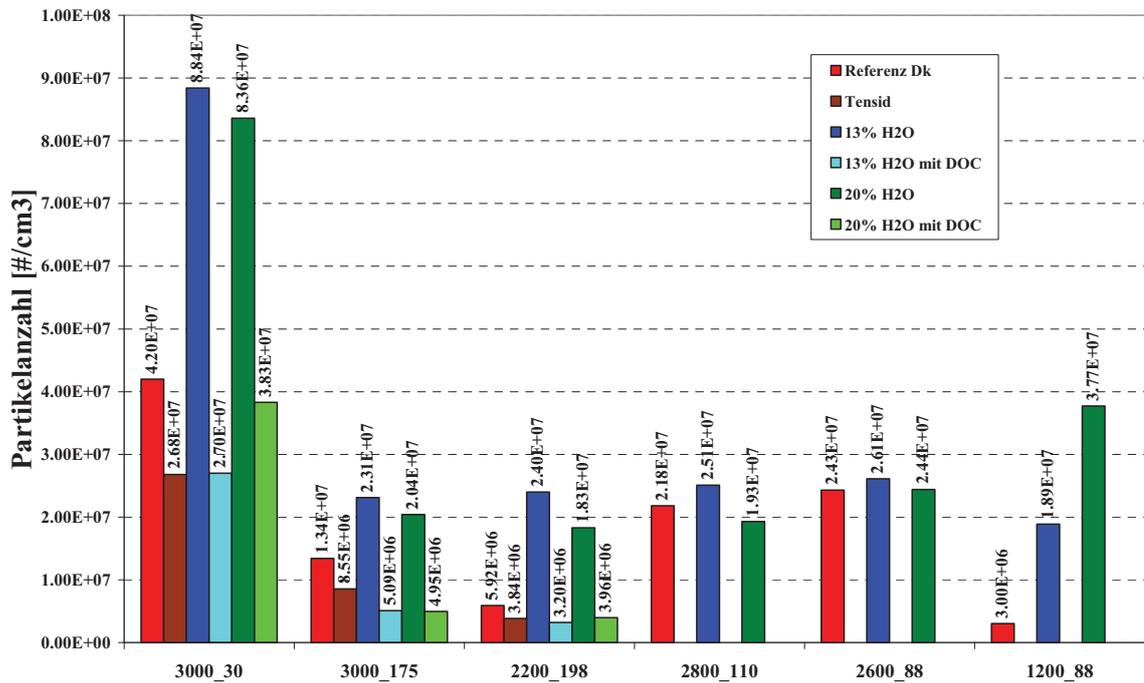


Abbildung 8-21: Absoluter Vergleich Anzahl der emittierten Partikel mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

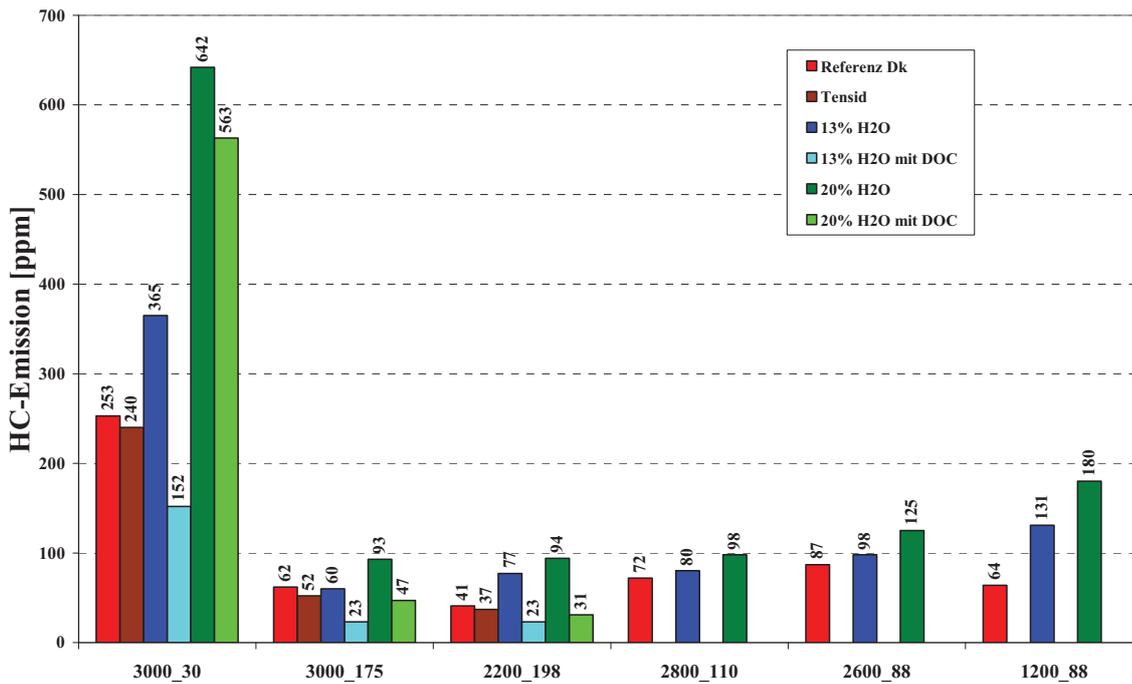


Abbildung 8-22: Absoluter Vergleich der HC-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

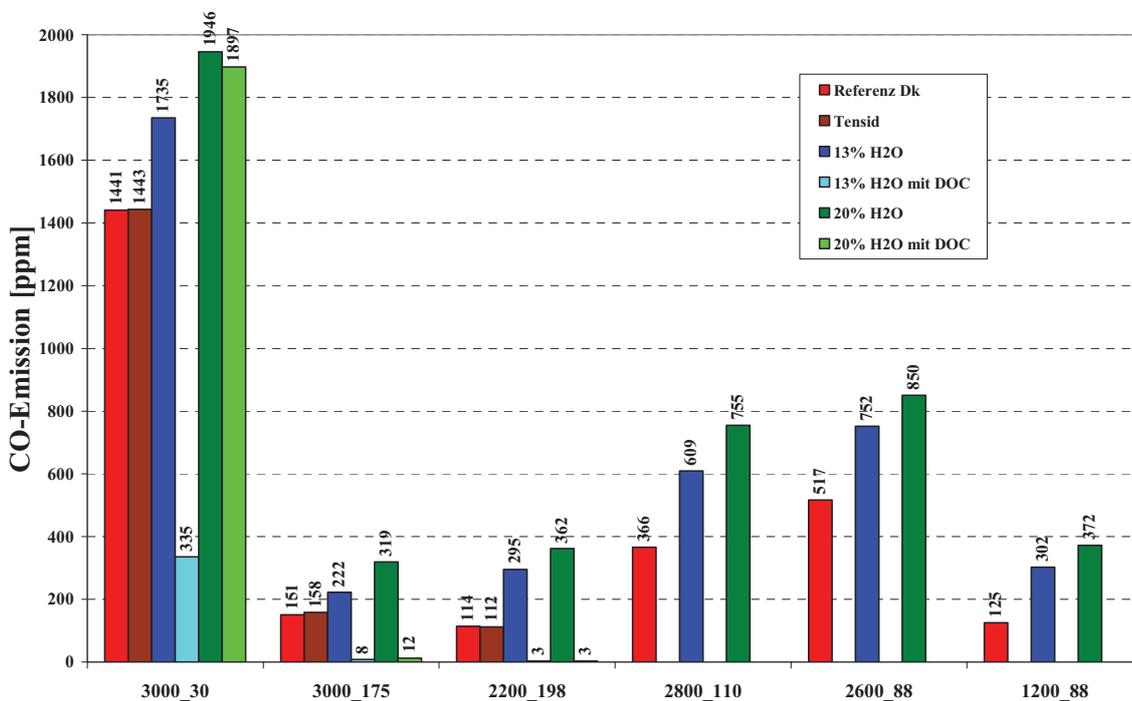


Abbildung 8-23: Absoluter Vergleich der CO-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

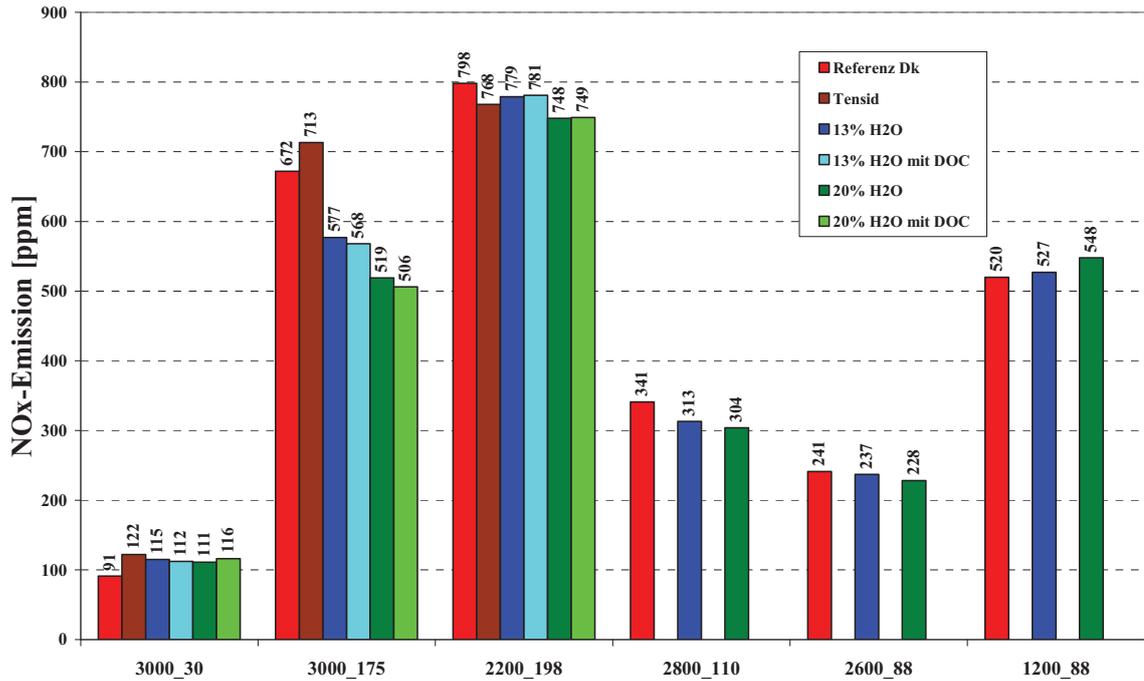


Abbildung 8-24: Absoluter Vergleich der NO_x-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxidationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Partikelgrößen- und Anzahlverteilung

Neben der optisch bestimmten Rußemission wird auch eine alternative Methode nach der SMPS-Technik (Scanning Mobile Particle Sizing) angewendet. Das Trennprinzip beruht auf dem Zusammenhang zwischen der elektrischen Beweglichkeit und der Größe (in Form des elektrodynamischen Radius) einfach geladener Partikel. Zunächst werden die Partikel in einem „Denuder“ thermisch von flüchtigen Stoffen wie Wasser und Kohlenwasserstoffen getrennt. Dann werden sie im DMA (Differential Mobility Analyser TSI Modell 3936) eines elektrostatischen Klassierers (TSI Modell 3936) der Größe nach selektiert. Die monodispersen Partikel werden dann als Kondensationskeime in eine mit Butanol übersättigte Atmosphäre geleitet und nach Aufwachsen gezählt. Eine Bestimmung der Partikelmasse, unter der Annahme es handele sich um kugelförmige Partikel mit einer bekannten Dichte, ist fehlerbehaftet. Zum einen findet die Klassifizierung nach dem elektrodynamischen und nicht nach dem tatsächlichen Durchmesser statt. Auch die Annahme es handele sich bei den Partikeln um massive Materiekugeln ist problematisch, betrachtet man makroskopische Rußpartikel, zum Beispiel aus einer Kerzenflamme, so handelt es sich um sehr feine Flocken und keine Kugeln. Des Weiteren muss man

bedenken, dass es sich um sehr große Partikelzahlen handelt und so die Annahmen für einzelne Partikel zu einem großen Fehler in einer berechneten Gesamtpartikelmasse führt.

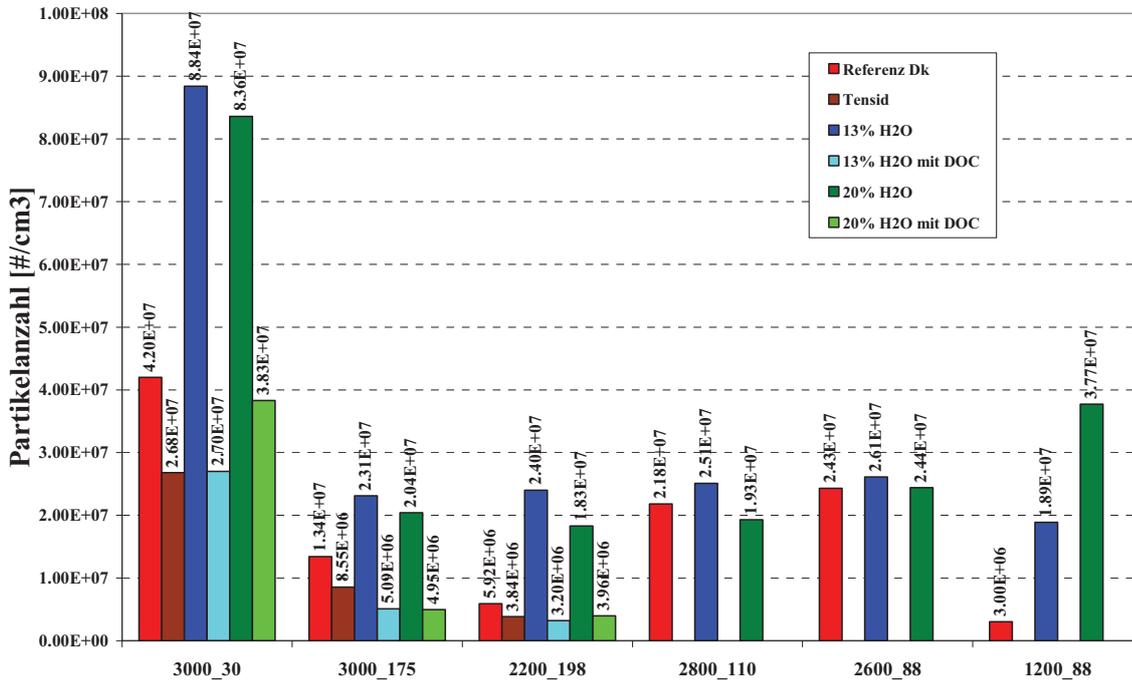


Abbildung 8-25: Absoluter Vergleich der Partikelanzahl (SMPS-Messungen) mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

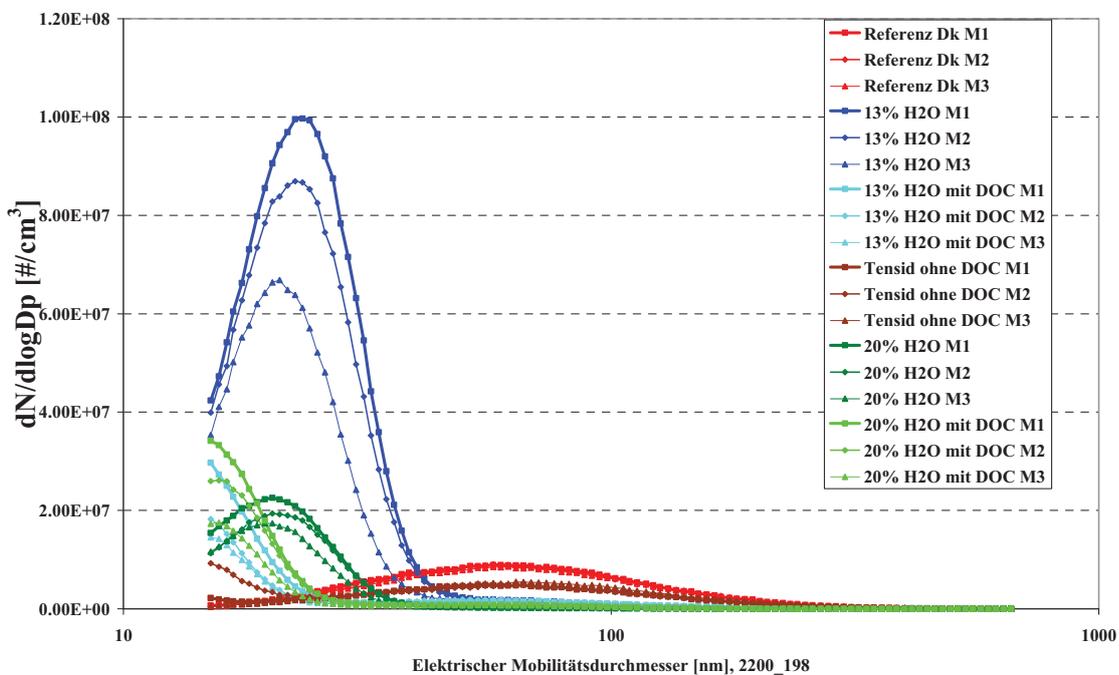


Abbildung 8-26: Partikelgrößenverteilung (SMPS-Messungen) mit unterschiedlichen Kraftstoffen im Betriebspunkt $n = 2200 \text{ min}^{-1}$, $M = 198 \text{ Nm}$.

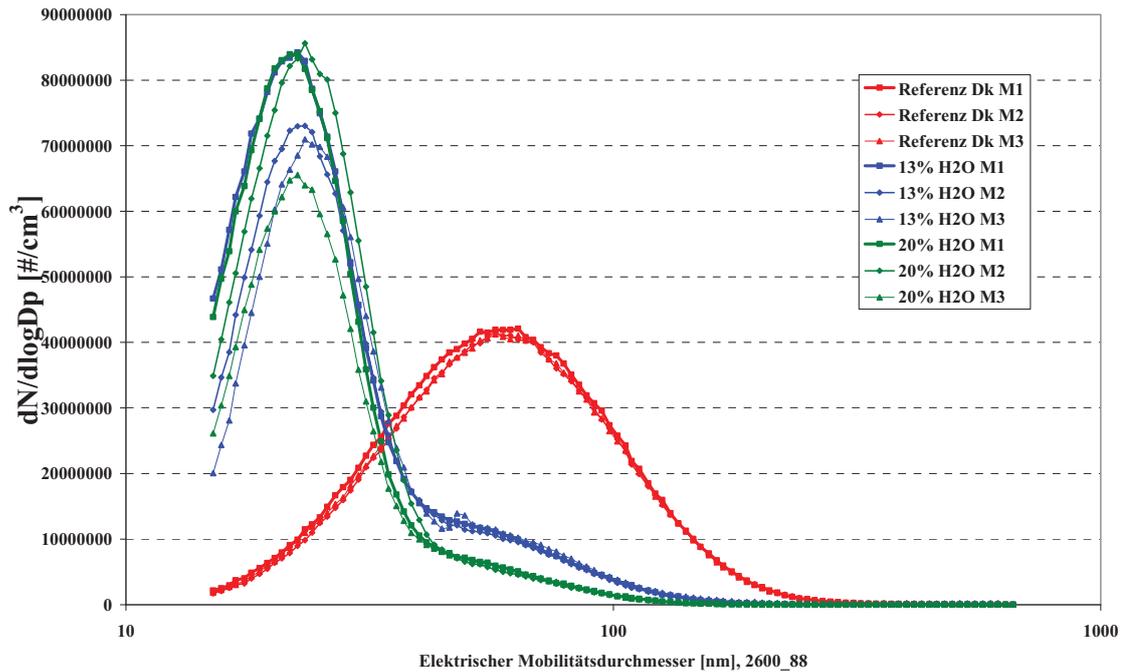


Abbildung 8-27: Partikelgrößenverteilung (SMPS-Messungen) mit unterschiedlichen Kraftstoffen im Betriebspunkt $n = 2600 \text{ min}^{-1}$, $M = 88 \text{ Nm}$.

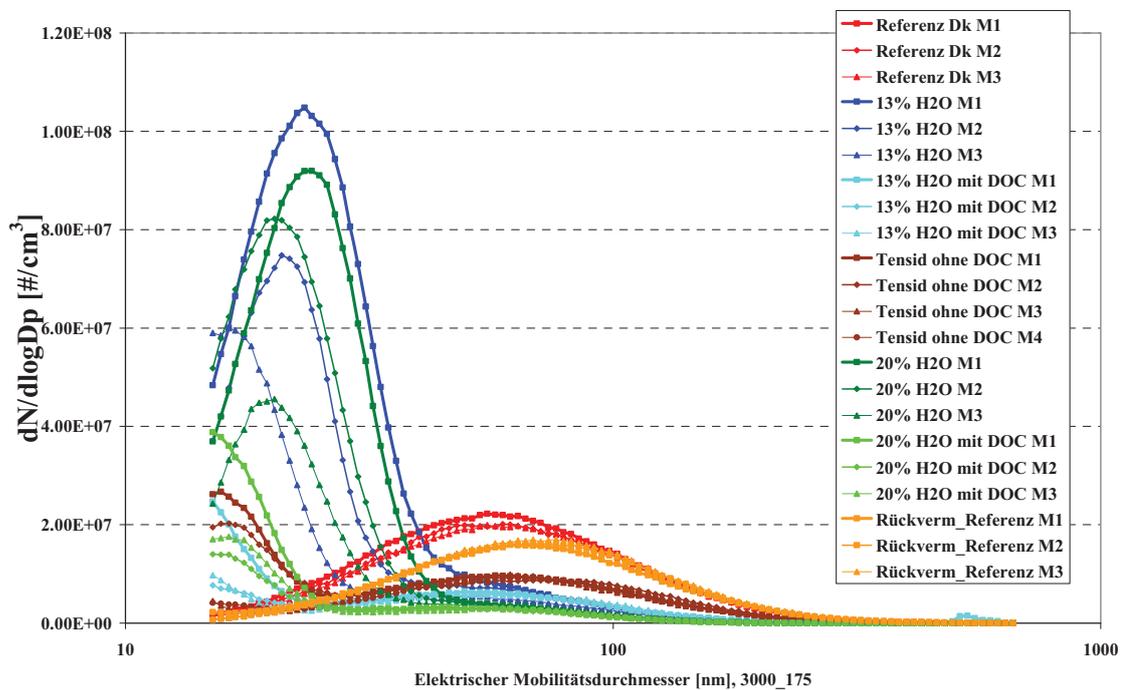


Abbildung 8-28: Partikelgrößenverteilung (SMPS-Messungen) mit unterschiedlichen Kraftstoffen im Betriebspunkt $n = 3000 \text{ min}^{-1}$, $M = 175 \text{ Nm}$.

8.9 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

1	einphasige Mikroemulsion
$\underline{2}$	zweiphasig (Mikroemulsion: untere Phase)
$\overline{2}$	zweiphasig (Mikroemulsion: obere Phase)
3	dreiphasig (Mikroemulsion: mittlere Phase)
α	Massenbruch des Öls in der Mischung aus Wasser und Öl
a	wässrige Phase
A	hydrophile Komponente
$A(q)$	Streuamplitude
a_c	Kopfgruppenflächenbedarf eines Tensids
$A_{\text{core}}(q)$	Streuamplitude des Tröpfchenkerns
$A_{\text{film}}(q)$	Streuamplitude der sphärischen Schale mit dem Dichteverteilungsprofil nach Gauss
$A_{\text{sphere}}(q)$	Streuamplitude der Sphäre
β	Massenbruch des Coöls in der Ölmischung
b	öreiche Phase
b	Streulängendichte eines Atoms
B	hydrophobe Komponente
b_e	effektiver Kraftstoffverbrauch
BTL	biomass to liquid
c	tensidreiche Phase
C	amphiphile Komponente
$C_i \text{ NE}_j$	Alkylaminethoxylat $(\text{CH}_2)_{i-1}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j\text{H}$
$C_i \text{ NH}_2$	Alkylamin $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{i-1}\text{NH}_2)$
$C_i \text{ E}_j$	n -Alkylpolyglycolether (i: Zahl der Kohlenstoffatome j: Zahl der Ethoxygruppen)
cp_α	oberer kritischer Punkt der unteren Mischungslücke des binären Systems Öl-Tensid
cp_β	unterer kritischer Punkt der oberen Mischungslücke des binären Systems Wasser-Tensid
D	Durchmesser des Tröpfchens
D	fraktale Potenz
$d_{\text{H}_2\text{O}}$	Schichtdicke der Messküvetten von Wasser
d_{HS}	Diameter der harten Sphäre für die Berechnung von $S(q)$

d_k	Kolben- bzw. Zylinderdurchmesser
d_{Sa}	Schichtdicke der Messküvetten der Probe
d_T	Dicke des Tensidfilms
d_{TS}	Wiederholungsabstand der bikontinuierlichen Mikroemulsion nach <i>Teubner</i> und <i>Strey</i>
d_{TS}	Domänenengröße nach <i>Teubner-Strey</i> Gleichung
$d\Sigma/d\Omega(q)$	Differentieller Querschnitt der Streuung
$\Delta\rho$	Differenz der Streulängendichte
$\Delta\rho_{core}$	Differenz der Streulängendichten des Tröpfchenkerns und des umgebenden bulk-Mediums
$\Delta\rho_{core}(r)$	Verteilung der Streulängendichte in dem Tröpfchenkern
$\Delta\rho_{film}$	Differenz der Streulängendichten des Tensidfilms und des umgebenden bulk-Mediums
$\Delta\rho_{film}(r)$	Verteilung der Streulängendichte in dem Tensidfilm
$\Delta\rho_{sphere}$	Differenz der Streulängendichten der Sphäre und des umgebenden bulk-Mediums
ε	Massenbruch des Salzes in der wässrigen Phase
ε	Verdichtungsverhältnis
ϕ	Volumenbruch des Öls in der Mischung aus Wasser und Öl
ϕ_a	Volumenbruch der Wasserdomäne
ϕ_b	Volumenbruch der Öldomäne
ϕ_c	Volumenbruch des Tensids im Gesamtvolumen
f	q -unabhängige Beitrag zu dem Strukturfaktor
$f(r), f(r,R)$	Dichteverteilungsfunktion
f_a	amphiphilicity factor according to the <i>Teubner-Strey</i> analysis
$f_{core}(r,R)$	radiale Dichteverteilungsfunktion für das Dichteprofil des Tröpfchenkerns
$f_{film}(r,R)$	radiale Dichteverteilungsfunktion nach Gauss für das Dichteprofil des amphiphilen Films
$\phi_{c,i}$	Volumenbruch des Tensids in der internen Grenzfläche
$\phi_{disp.}$	Volumenbruch der dispergierten Phase
ϕ_k	Volumenbruch der Komponente K
$\phi_{mon,b}$	Volumenbruch des in der Ölphase monomer gelösten Tensids
γ	Massenbruch des Tensids in der gesamten Mischung
$\tilde{\gamma}$	Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt
γ_0	Tensidmassenbruch, bis zu dem sich das Tensid monomer in Wasser

	und Öl löst
H	Hauptkrümmung
H ₁	Hexagonale Phase
H _u	unterer Heizwert des Kraftstoffes
I _{H₂O}	Streuintensität von Wasser
i	Arbeitsspiele pro Umdrehung der Kurbelwelle (0.5 für Viertaktmotoren, 1 für Zweitaktmotoren)
I(q)	Streuintensität als Funktion des Wellenvektors
I ₀	Intensität des Primärstrahls
I _{Bg}	Intensität der Hintergrundstrahlung (<i>background</i>)
I _{EC}	Streuintensität der leeren Zelle (<i>empty cell</i>)
I _{incoh}	inkohärente Untergrund
I _{max}	maximale Intensität
I _{Sa}	Streuintensität der Probe
I _{scatt}	Streuintensität
I _{Trans}	Intensität der Transmission
\vec{k}_f	Wellenvektor der gestreuten Strahlung
\vec{k}_i	Wellenvektor der einfallenden Strahlung
k _f	absolute Größe des Wellenvektors der gestreuten Strahlung
k _i	absolute Größe des Wellenvektor der einfallenden Strahlung
κ _s	spezifische Leitfähigkeit
L _α	lamellare Phase
l _s	Länge des Tensidmoleküls
L _{St}	stöchiometrische Luftbedarf
λ	Wellenlänge, Verbrennungsluftverhältnis
m	Masse
M _D	Drehmoment des Motors
m _K	zugeführte Kraftstoffmasse
M _W	Molekulargewicht einer Komponente
N	Newton
N _A	Avogadrozahl
n _M	Drehzahl des Motors
η _e	effektiver Wirkungsgrad
v	Frequenz

v	Wellenzahl
p	Polidispersitätsindex
$P(q)$	Formfaktor der Streuung
$P(q,R)$	Formfaktor der Streuung für Sphäre mit Radius R
P_e	effektive Leistung
$P_{\text{film}}(q)$	Formfaktor der Streuung des Tensidfilms mit dem Dichteprofil nach Gauss
PIT	Phaseninversionstemperatur
p_{me}	effektive Mitteldruck
$P_{\text{sphere}}(q)$	Formfaktor der Streuung für Sphäre
q	Wellenvektor
q_{max}	zugehöriger q -Wert der maximalen Intensität
θ	Streuwinkel
$\langle \rho^2 \rangle$	Streulängendichtdifferenz
R	Radius
R_0	Radius des sphärischen Tröpfchenkerns
$R_{\text{calc.}}$	berechneter Radius des Tröpfchens
Re	Reynolds-Zahl
ρ	Streulängendichte
ρ	makroskopische Dichte
$\rho(r)$	Verteilung der Streulängendichte
ρ_{bulk}	Streulängendichte der kontinuierlichen (bulk) Phase
ρ_{core}	Streulängendichte des Tröpfchenkerns
ρ_{film}	Streulängendichte des amphiphilen Films
ρ_G	Dichte der Gasphase
ρ_i	Streulängendichte einer Komponente
ρ_K	Anzahl der Kerne pro Volumeneinheit und
σ_L	Oberflächenspannung der flüssigen Phase
σ	Standardabweichung der Verteilungsfunktion $W(R,R_0,\sigma)$ des Radius
s	Kolbenhub
$S(q)$	Strukturfaktor
$S(q,R)$	Strukturfaktor eines Sphären-Ensembles mit den konstanten Radius R der Sphäre
S/V	spezifische interne Grenzfläche
SANS	<i>small angle neutron scattering</i>

$S_{\text{eff}}(q)$	effektiver Strukturfaktor
\tilde{T}	Temperatur des Fischeschwanzpunktes
$T_{\text{H}_2\text{O}}$	Transmission der Wassermessung
t	Standardabweichung der Gausschen Funktion des Dichteprofiles des amphiphilen Films (Dicke des amphiphilen Films)
T_{EC}	Transmission der leeren Zelle (<i>empty cell</i>)
T_l	<i>T lower</i>
T_{Sa}	Transmission der Probe (<i>sample</i>)
T_u	<i>T upper</i>
T_β	Kritische Temperatur des Öl – Tensid Systems
T_α	Kritische Temperatur des H ₂ O – Tensid Systems
θ	Streuungswinkel
U	relative Geschwindigkeit zwischen Tröpfchen und umgebender Gasphase
v_c	Volumen des Tensidmoleküls
V	Volumen
V_c	= V_{min} = Kompressions- oder Totvolumen
V_h	Hubvolumen für einen Zylinder
V_H	Hubvolumen des Motors
ω	Streuvolumen
ω	Winkelgeschwindigkeit
We	Weber-Zahl
\tilde{X}	Zusammensetzung und Temperatur des Fischeschwanzpunktes
ξ	Domänengröße
ψ	Massenanteil an Alkohol in der wässrigen Phase
z	Anzahl Zylinder

9 Literatur

1. Gerling, P., et al., *Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2005*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2005.
2. Rempel, H., Schmidt, S., and Schwarz-Schampera, U., *Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2006*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2007.
3. Bmu, *Erneuerbare Energien in Zahlen – nationale und internationale Entwicklung - Stand: Juni 2007* -. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2007.
4. Diegmann, V., et al., *Verkehrliche Maßnahmen zur Reduzierung von Feinstaub - Möglichkeiten und Minderungspotenziale Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes*. Juli 2006, Umweltbundesamt.
5. Basshuysen, R. V. and Schäfer, F., *Handbuch Verbrennungsmotoren Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. 2002, Wiesbaden: Vieweg Verlag.
6. McCormick, R. L., Ross, J. D., and Graboski, M. S., *Effect of Several Oxygenates on Regulated Emissions from Heavy-Duty Diesel Engines*. Environ. Sci. Technol. , 1997. **31**: p. 1144-1150.
7. Song, J., et al., *Effect of Oxygenated Fuel on Combustion and Emissions in a Light-Duty Turbo Diesel Engine*. Energy & Fuels, 2002. **16**: p. 294-301.
8. Song, J., et al., *Comparison of the impact of Intake Oxygen Enrichment and Fuel oxygenation on Diesel Combustion and Emissions*. Energy & Fuels, 2004. **18**: p. 1282-1290.
9. Nord, K. E. and Haupt, D., *Reducing the Emission of Particles from a Diesel Engine by Adding an Oxygenate to the Fuel*. Environ. Sci. Technol., 2005. **39**: p. 6260-6265.
10. Bedford, F., et al., *Effects of Direct Water Injection on DI Diesel Engine Combustion*. SAE Technical Papers, 2000. **2000-01-2938**.

11. Dörksen, H., Weißgerber, A., and Simon, C., *Vorgelagerte Kraftstoffmenge bei geschichteter Diesel-Wasser-Einspritzung*. MTZ, 2007. **01**.
12. Simon, C. and Pauls, R., *Einfluß der geschichteten Wassereinspritzung auf das Abgas- und Verbrauchsverhalten eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung*. MTZ, 2004. **01**.
13. Schmelzle, P., Bernaud, F., and Schulz, P., *Aquazole: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications*. SAE Technical Papers, 2000. **2000-01-1861**.
14. Tort, F., Dalix, L., and Laluet, G., *Water/Hydrocarbon Emulsified Fuel Preparation and Use Thereof*. 2006. Patent Nr.: **US 2006 007568 A1**.
15. Park, J., Huh, K., and Park, K., *Experimental study on the combustion characteristics of emulsified diesel in a rapid compression and expansion machine*. Proc.Intn Mech.Engrs, Part D, Journal of Automobile Engineering, 2000. **214(D5)**: p. 579-586.
16. Warnatz, J., Maas, U., and Dibble, R. W., *Verbrennung*. 2001, Berlin: Springer.
17. Stey, R., Nawrath, A., and Sottmann, T., *Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff*. 2003. Patent Nr.: **DE 103 34 897 A1**.
18. Kahlweit, M., et al., *Properties of the Three-Phase Bodies in H₂O - Oil - Nonionic Amphiphil Mixtures*. Langmuir, 1988. **4**: p. 785.
19. Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie*. 2002, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag. 989.
20. Cornet, I. and Nero, W. E., *Emulsified Fuels in Compression Ignition Engines*. 1955. p. 2133-2141.
21. Velji, A., et al., *Dieselmotoren erfüllen mit Wassereinspritzung zukünftige NO_x- und Rußwerte*. MTZ Motortechnische Zeitschrift, 1996. **57**.
22. Mathis, U., et al., *Influence of Diesel Engine Combustion Parameters on Primary Soot Particle Diameter*. 2005. p. 1887-1892.
23. Feuerman, A. I., *Gasoline-water emulsion*. 1979. Patent Nr.: **US4158551**(US19750544145 19750127).
24. Boehmke, G., *Motor fuels and furnace oils, preparation thereof and their application*. 1980. Patent Nr.: **EP0012292**.
25. Boehmke, G., *Aqueous Hydrocarbon Fuel Containing Alkylene Oxide-Carboxylic*

- Acid Amide Emulsifier*. 1982. Patent Nr.: **CA1137751**(CA19790341973 19791214).
26. Alliger, H., *Emulsified fuel oil and method of production*. 1981. Patent Nr.: **US4244702**.
27. Matheaus, A. C., et al., *Effects of PuriNOx water-diesel fuel emulsions on emissions and fuel economy in a heavy-duty diesel engine*. Society of Automotive Engineers, 2004. **PT-111**(Alternative Diesel Fuels): p. 1-11.
28. Bock, J., et al., *Microemulsion Diesel Fuel Compositions and Method of Use*. 1992. Patent Nr.: **CA2048906**.
29. Gunnerman, R., *Aqueous Fuel for Internal Combustion Engine and Method of Preparing Same* 1998. Patent Nr.: **MX9604555**.
30. Genova, C., Blute, I., and Pappa, R., *Hybrid Diesel Fuel Composition*. 1992. Patent Nr.: **US5104418**.
31. Genova, C. and Pappa, R., *Hybrid liquid fuel composition in aqueous microemulsion form*. 1993. Patent Nr.: **US5259851**.
32. Aslachanov, A. A., et al., *Fuel for internal combustion engines*. 1994. Patent Nr.: **DE4307943**(DE19934307943 19930312).
33. Daly, D. T., Mullay, J. J., and Schiferl, E. A., *Emulsified water-blended fuel compositions*. 2002. Patent Nr.: **US2002129541**(US20020068138 20020205).
34. Martin, D. W., *Compositions and a method for their preparation*. 2003. Patent Nr.: **US2003134755**.
35. Jakush, E. A., et al., *Stabile invert fuel emulsion compositions and method of making*. 2004. Patent Nr.: **US2004255509**(US20040766686 20040127).
36. Van De Berg, A., Lif, A., and Uneback, I., *Surface-Active Polymer and its Use in a Water-in-Oil Emulsion*. WO 2007/063036 A2, 2007. Patent Nr.: **WO 2007/063036 A2**(WO2006EP68873 20061124).
37. Mccoy, F. and Eckert, G., *Process of PReparing Novel Microemulsions*. 1975. Patent Nr.: **US3876391**.
38. Bourrel, M., Sanchez, A., and Soula, J.-C., *Microemulsion of water in a liquid fuel*. 1982. Patent Nr.: **US4465494**.
39. Schwab, A., *Diesel fuel-aqueous alcohol microemulsions*. 1984. Patent Nr.: **US4451265**(US19810256206 19810421).

40. Schwab, A. and Pryde, E., *Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with trialkylamine surfactant as alternative fuel for diesel engines*. 1984. Patent Nr.: **US4451267**.
41. Schwab, A. and Pryde, E., *Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with 1-butanol surfactant as alternative fuel for diesel engines*. 1985. Patent Nr.: **US4526586**.
42. Schwab, A. and Pryde, E., *Microemulsions from vegetable oil and lower alcohol with octanol surfactant as alternative fuel for diesel engines*. 1985. Patent Nr.: **US4557734**.
43. Schwab, S. D., *Emulsion middle distillate fuel composition*. 1997. Patent Nr.: **GB2308383**.
44. Schmelzle, P., Bernaud, F., and Schulz, P., *Aquazole: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications*. SAE Papers, 2000. **2000-01-1861**.
45. Hazbun, E. A., Schon, S. G., and Grey, R. A., *Microemulsion fuel system*. 1988. Patent Nr.: **US4744796**.
46. Davis, M. and Sung, R., *Clear Stable Gasoline-Alcohol-Water Motor Fuel Composition*. 1986. Patent Nr.: **US4599088**.
47. Wenzel, D., *Composition as an additive to create clear stable solutions and microemulsions with a combustible liquid fuel to improve combustion*. 2003. Patent Nr.: **NZ506262**(NZ19990506262 19990111).
48. Akhmed, I., *Composition of Diesel Fuel*. 2003. Patent Nr.: **RU2217479**(RU20010117200 19991119).
49. Lif, A., *A Microemulsion Fuel Containing a Hydrocarbon Fraction, Ethanol, Water and an Additive Comprising a Nitrogen-Containing Surfactant and an Alcohol*. 2004. Patent Nr.: **MXPA03005242**(MX2003PA05242 20030612).
50. Martin, D. W., *Water-in-oil microemulsions*. 2007. Patent Nr.: **GB2434372**(GB20060001143 20060120).
51. Nawrath, A., *Schadstoffarme und Effiziente Verbrennung von Kraftstoffen in Form von Mikroemulsionen*. 2007, Cuviller Verlag, Göttingen: Köln.
52. Rottländer, K., *Dissertaion: Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden als alternative Kraftstoffe*. 2007.
53. Strey, R., *Microemulsion microstructure and interfacial curvature*. Colloid & Polymer Science, 1994. **272**: p. 1005-1019.

54. Kahlweit, M. and Strey, R., *Phase-Behavior of Ternary-Systems of the Type H₂O-Oil-Nonionic Amphiphile (Microemulsions)*. Angewandte Chemie, International Edition in English, 1985. **24**(8): p. 654-668.
55. Strey, R., et al., *Freeze-Fracture Electron-Microscopy of Dilute Lamellar and Anomalous Isotropic (L₃) Phases*. Langmuir, 1990. **6**(11): p. 1635-1639.
56. Madelmont, C. and Perron, K., *Study of the influence of the chain length on some aspects of soap/water diagrams*. Colloid & Polymer Science, 1976. **254**(6): p. 581 - 595.
57. Laughlin, R. G., *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants*. 1994, London: ACADEMIC PRESS LIMITED. 558.
58. Wen, X. and Franses, E. I., *Effect of Protonation on the Solution and Phase Behavior of Aqueous Sodium Myristate*. Journal of Colloid & Interface Science, 2000. **231**: p. 42-51.
59. Bemert, L., *Diplomarbeit: Komplexe Fluide aus Salzen der Fettsäuren: Einfluss von quartären Ammonium-Verbindungen*. 2005: p. 115.
60. K. Kosswig, H. S., *Die Tenside*. 1993, München, Wien: Carl Hanser Verlag. 510.
61. Kahlweit, M., Strey, R., and Busse, G., *Microemulsions: A Qualitative Thermodynamic Approach*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(10): p. 3881.
62. Kosswig, K. and Stache, H., *Die Tenside*. 1993, München, Wien: Carl Hanser Verlag. 510.
63. Kahlweit, M., et al., *General Patterns of the Phase Behaviour of Mixtures of H₂O, Nonpolar Solvents, Amphiphiles, and Elektrolytes*. 2. Langmuir, 1989. **5**: p. 305-315.
64. Kahlweit, M., Strey, R., and Firman, P., *Search for Tricritical Points in Ternary Systems: Water - Oil - Nonionic Amphiphile*. J. Phys. Chem., 1986. **90**: p. 671.
65. Burauer, S., et al., *On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(18): p. 4299-4306.
66. Jakobs, B., Sottmann, T., and Strey, R., *Efficiency boosting with amphiphilic block copolymers - a new approach to microemulsion formulation*. Tenside Surfactants Detergents, 2000. **37**(6): p. 357-364.
67. Winsor, P. A., *Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes*. Trans. Faraday Soc., 1948. **44**: p. 376 - 398.

68. Wormuth, K. R. and Kaler, E. W., *Amines as microemulsion cosurfactants*. 1987. p. 611-617.
69. Kahlweit, M., Strey, R., and Haase, D., *Phase-Behavior of Multicomponent Systems Water-Oil-Amphiphile-Electrolyte .3*. Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(1): p. 163-171.
70. Kahlweit, M., Lessner, E., and Strey, R., *Phase-Behavior of Quaternary Systems of the Type H₂O-Oil-Nonionic Surfactant Inorganic Electrolyte .2*. Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(10): p. 1937-1944.
71. Kahlweit, M., Lessner, E., and Strey, R., *Influence of the Properties of the Oil and the Surfactant on the Phase-Behavior of Systems of the Type H₂O-Oil-Nonionic Surfactant*. Journal of Physical Chemistry, 1983. **87**(24): p. 5032-5040.
72. Gotch, A. J., et al., *Formation of Single-Phase Microemulsions in Toluene/Water/Nonionic Surfactant Systems*. 2008.
73. European and Parliament, *Direktive 2003/53/EC of the European Parliament*. 2003: Off.J.EU. p. 24-27.
74. Jansson, M. and Stilbs, P., *Organic Counterion Binding to Micelles. Effects of Counterion Structure on Micellar Aggregation and Counterion Binding and Location*. J.Phys.Chem., 1987. **91**: p. 113-116.
75. Schulman, J. H., Stoeckenius, W., and Prince, L. M., *Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy*. 1959. p. 1677-1680.
76. Chen, S. H., Chang, S. L., and Strey, R., *Structural Evolution within the One-Phase Region of a Three-Component Microemulsion System: Water - n-Decane - Sodium-Bis-Ethylhexylsulfosuccinate (AOT)*. J. Chem. Phys., 1990. **93**(3): p. 1907-1919.
77. Strey, R., *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*. Habilitation, 1992: p. 1-27.
78. Kahlweit, M. and Strey, R., *Phase-Behavior of Quinary Systems H₂O - Oil - Nonionic Amphiphile Ionic Amphiphile Electrolyte - the Tricritical Line*. J. Phys. Chem., 1986. **90**(21): p. 5239-5244.
79. Kahlweit, M. and Strey, R., *Phase-Behavior of Quinary Systems - Tracing the 3-Phase Body*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(6): p. 1553-1557.
80. Kahlweit, M. and Strey, R., *Phase-Behavior of Quinary Mixtures of the Type H₂O - Oil - Nonionic Amphiphile - Ionic Amphiphile - Salt*. J. Phys. Chem., 1988. **92**(6): p. 1557-1563.
81. Kahlweit, M., Strey, R., and Busse, G., *Effect of Alcohols on the Phase-Behavior of*

- Microemulsions*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(13): p. 5344-5352.
82. Strey, R. and Jonstromer, M., *Role of Medium-Chain Alcohols in Interfacial Films of Nonionic Microemulsions*. Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(11): p. 4537-4542.
83. Penders, M. H. G. M. and Strey, R., *Phase-Behavior of the Quaternary System H₂O/N-Octane/C(8)E(5)/N-Octanol - Role of the Alcohol in Microemulsions*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(25): p. 10313-10318.
84. Kahlweit, M., Strey, R., and Busse, G., *Microemulsions - a Qualitative Thermodynamic Approach*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(10): p. 3881-3894.
85. Müller, S., *Dissertation: Neuartige Nanostrukturen im Lichte von Neutronen und Photonen: Giant microemulsions*. Universität zu Köln, 2003.
86. Sergio Mugria, M. M., Barry W. Ninham, *Hofmeister Effects in cationic microemulsions*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2004. **9**: p. 102-106.
87. Firman, P., et al., *Oh the Effect of Electrolytes on the Mutual solubility between H₂O and Nonionic Amphiphiles*. Langmuir, 1985. **1**(6): p. 718.
88. Nilsson, P. G., Pacynko, W. F., and Tiddy, G. J. T., *"Clouding" in Zwitterionic surfactant/water systems - the influence of assitives on the upper consolute loop of the decyldimethylammonioethane sulfate/water system*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2004. **9**: p. 117-123.
89. Strey, R., Colloid and Polymer Sci., 1994. **272**: p. 1005.
90. Boie, W., *Vom Brennstoff zum Rauchgas*. 1957, Leipzig, Germany, : Teubner.
91. Alkemade, U. and Homann, K. H., *Formation of C₆H₆ Isomers by Recombination of Propynyl in the System Sodium Vapor Propynylhalide*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie Neue Folge, 1989. **161**: p. 19-34.
92. Frenklach, M. and Clary, D., *Aspects of Autocatalytic Reaction-Kinetics*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1983. **22**(4): p. 433-436.
93. Brookes, P. and Osborne, M. R., *Mutation in mammalian cells by stereoisomers of anti-benzo[a]pyrene-diolepoxide in relation to the extent and nature of the DNA reaction products*. 1982. p. 1223-1226.
94. Pietrasanta, L. I., Smith, B. L., and Macleod, M. C., *A Novel Approach for Analyzing the Structure of DNA Modified by Benzo[a]pyrene Diol Epoxide at*

- Single-Molecule Resolution*. 2000. p. 351-355.
95. Geller, A., *Grundlagen der biologischen Bodensanierung. Leitfaden - Biologische Verfahren zur Bodensanierung*, Bmbf, Editor. 2001, Umweltbundesamt: Berlin. p. 5-272.
96. Schneider, J. E. A., *Aerosolmassenspektrometrie – Messung verkehrsbedingter Partikelemissionen*. Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Tätigkeitsbericht 2006, 2006.
97. Lee, C. S., Park, S. W., and Kwon, S. I., *An Experimental Study on the Atomization and Combustion Characteristics of Biodiesel-Blended Fuels*. 2005. p. 2201-2208.
98. Park, S. W., Kim, S., and Lee, C. S., *Effect of Mixing Ratio of Biodiesel on Breakup Mechanisms of Monodispersed Droplets*. 2006. p. 1709-1715.
99. Kook, S., Park, S., and Bae, C., *Influence of Early Fuel Injection Timings on Premixing and Combustion in a Diesel Engine*. 2008. p. 331-337.
100. Maus, W. and Brück, R., *Abgasnachbehandlung - moderne Katalysatorstechnologien*. Bibliothek, Emitec GmbH, 1996.
101. Kim, D. J., et al., *Temperature-Programmed Adsorption and Characteristics of Honeycomb Hydrocarbon Adsorbers*. 2002. p. 6589-6592.
102. Trautwein, W.-P., *AdBlue als Reduktionsmittel für die Absenkung der NO_x-Emissionen aus Nutzfahrzeugen mit Dieselmotoren*. DGMK-Forschungsbericht 616-1, 2003.
103. *DIN V 70070*, E.V., Editor. 2003, Beuth Verlag, Berlin.
104. Gärtner, U., Werner, P., and Koch, T., *Wohin mit dem Ruß? - Grundlagen der passiven und thermischen Regeneration von Dieselpartikelfiltern im Nutzfahrzeug*, in *FAD-Konferenz, Herausforderung - Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren*. 2007, FAD e.V.: Dresden.
105. Hardy, D. R. and Wechter, M. A., *Characterization of Soluble Macromolecular Oxidatively Reactive Species (SMORS) from Middle Distillate Diesel Fuels: Their Origin and Role in Instability*. 1994. p. 782-787.
106. Link, D. D., Baltrus, J. P., and Zandhuis, P., *Isolation and Identification of Nitrogen Species in Jet Fuel and Diesel Fuel*. 2007. p. 1575-1581.
107. Li, S., et al., *Distillation Yields and Properties from Blending Crude Oils: Maxila and Cabinda Crude Oils, Maxila and Daqing Crude Oils*. 2007. p. 1145-1150.

108. Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 4. 2002: Wiley-VCH.
109. *Richtlinie 2003/30/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor*. Amtsblatt der Europäischen Union, 8. Mai 2003. **L 123/42**.
110. Mboumi, J.-L. T., *Dissertation: Technisch relevante amphiphile Blockcopolymerer in Mikroemulsionen*. 2008.
111. *Kraftstoffe für Fahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 590:2004*, E.V., Editor. 2004, Beuth Velag GmbH, Berlin. p. 15.
112. Feldman, H. B. and Dahlstrom, W. G., *Freezing Points of the Ternary System Glycerol-Methanol-Water*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936. **28**(11): p. 1316-1317.
113. Keyes, D. B., *Antifreeze Compounds*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1927. **19**(10): p. 1119-1121.
114. *Is methanol a human carcinogen?* Canadian C2+ Petrochemical Report, 2008. **25**(2).
115. Strey, R., *Habilitationsschrift: Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*. 1992.
116. Kahlweit, M., Strey, R., and Busse, G., *Effect of Alcohols on the Phase-Behavior of Microemulsions*. *Journal of Physical Chemistry*, 1991. **95**(13): p. 5344-5352.
117. Union, D. E. P. U. D. R. D. E., *RICHTLINIE 2003/30/EG zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor*. Amtsblatt der Europäischen Union, 8. Mai 2003. **L 123/42**.
118. Bundestag, *Biokraftstoffquotengesetz*. Bundesgesetzblatt, 2006. **Jahrgang 2006 Teil I Nr. 62**.
119. Giacometti, J., et al., *Process for Preparing Nonionic Surfactant Sorbitan Fatty Acid Esters with and without Previous Sorbitol Cyclization*. *J. Agric. Food Chem.*, 1996. **44**: p. 3950-3954.
120. Degussa, *Corporate Citizenship Report 2003*. 2003.
121. Grant, J., Cho, J., and C., A., *Self-Assembly and Physicochemical and Rheological Properties of a Polysaccharide-Surfactant System Formed from the Cationic Biopolymer Chitosan and Nonionic Sorbitan Esters*. *Langmuir*, 2006. **22**: p. 4327-4335.

122. Krautter, M., *Nonylphenol - Hormongift in unseren Lebensmitteln*. Greenpeace, 2003.
123. Wulff, P., *Diplomarbeit: Effiziente Solubilisierung von Rapssäuremethylester (RME) durch aminhaltige Tenside*. 2008.
124. Datta, S., *Diplomarbeit: "Untersuchung der Homogenisierungskinetik von Wasser – Diesel – Mikroemulsionen mit einer Stopped-Flow Apparatur"*. 2007.
125. Datta, S., et al. *Poster: "Untersuchung der Homogenisierungskinetik von Wasser – Diesel – Mikroemulsionen mit einer Stopped-Flow Apparatur"*. in *Bunsentagung*. 2008. Saarbrücken.
126. Düpre, A., *Diplomarbeit: Untersuchung des Mischungsverhaltens von Diesel – Wasser – Mikroemulsionen an einem Modell – Einspritzprüfstand*. 2007.
127. Teubner, M. and Strey, R., *Origin of the Scattering Peak in Microemulsions*. *Journal of Chemical Physics*, 1987. **87**(5): p. 3195-3200.
128. Foster, T., et al., *Small-angle neutron scattering from giant water-in-oil microemulsion droplets. I. Ternary system*. 2008, AIP. p. 054502.
129. Gradzielski, M., et al., *Small-Angle Neutron-Scattering from Diffuse Interfaces .2. Polydisperse Shells in Water-N-Alkane-C(10)E(4) Microemulsions*. *Journal of Physical Chemistry*, 1995. **99**(35): p. 13232-13238.
130. Kim, M. W. and Huang, J. S., *Percolation-Like Phenomena in Oil-Continuous Microemulsions*. *Physical Review A*, 1986. **34**(1): p. 719-722.
131. Belkoura, L., Stubenrauch, C., and Strey, R., *Freeze Fracture Direct Imaging: A New Freeze Fracture Method for Specimen Preparation in Cryo-Transmission Elektron Microscopy*. *Langmuir*, 2004. **20**: p. 4391-4399.
132. Burauer, S., et al., *Bicontinuous microemulsions revisited: a new approach to freeze fracture electron microscopy (FFEM)*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. **228**(1-3): p. 159-170.
133. Sottmann, T., *Mikroemulsionen: Eigenschaften von internen Grenzflächen*, in *Cuvillier Verlag Göttingen*. 1997, Georg-August-Universität: Göttingen.
134. Sottmann, T. and Strey, R., *Microemulsions*. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, V, ed. Lyklema. Vol. 5. 2005, Amsterdam: Elsevier, Academic Press. 844.
135. Sottmann, T., Strey, R., and Chen, S. H., *A small-angle neutron scattering study of nonionic surfactant molecules at the water-oil interface: Area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity*. *Journal of Chemical Physics*, 1997.

- 106**(15): p. 6483-6491.
136. Gradzielski, M., Langevin, D., and Farago, B., *Experimental investigation of the structure of nonionic microemulsions and their relation to the bending elasticity of the amphiphilic film*. Physical Review E, 1996. **53**(4): p. 3900-3919.
 137. Kahlweit, M., Strey, R., and Busse, G., *Weakly to Strongly Structured Mixtures*. Physical Review E, 1993. **47**(6): p. 4197-4209.
 138. Gerdes, K. R. and Suppes, G. J., *Miscibility of Ethanol in Diesel Fuels*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**: p. 949-956.
 139. Schubert, K. V. and Strey, R., *Small-Angle Neutron-Scattering from Microemulsions near the Disorder Line in Water Formamide Octane-Ciej Systems*. Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(11): p. 8532-8545.
 140. Gradzielski, M., et al., *Small angle neutron scattering near the wetting transition: Discrimination of microemulsions from weakly structured mixtures*. Journal of Chemical Physics, 1996. **104**(10): p. 3782-3787.
 141. *Richtlinie 2003/76/EG der Kommission vom 11. August 2003 zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG des Rates über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen*. . 2003.
 142. *80/1268/EWG – Richtlinie des Rates vom 16. Dezember 1980 über die Kohlendioxidemissionen und den Kraftstoffverbrauch von Kraftfahrzeugen. Zuletzt geändert durch 2004/3/EG*. 2004.
 143. Eckert, P., *Numerical and Experimental Investigation of Water Introduction into DI Diesel Engine Combustion*. Forschungsberichte aus dem Institut für Kolbenmaschinen 2/2008. 2008, Karlsruhe: Logos Berlin. 134.
 144. Pilch, M. and Erdmann, C. A., *Use of Breakup Time Data and Velocity History Data to Predict the Maximum Size of Stable Fragments for Acceleration-Induced Breakup of a Liquid Drop*. Int. J. of Multiphase Flow, 1987. **13**(6).
 145. Beale, J. C. and Reitz, R. D., *Modeling spray atomization with the Kelvin-Helmholtz/Rayleigh-Taylor hybrid model*. Atomization and Sprays, 1999. **9**(6): p. 623-650.
 146. Taylor, G. I., *The Instability of Liquid Surfaces when Accelerated in a Direction Perpendicular to their Planes*. G.K. Batchelor: The Scientific Papers of Sir Geoffrey Ingram Taylor, 1963. **3**: p. 532-536.
 147. Vargaftik, N. B., *Tables on the Thermodynamic Properties of Liquids and Gases*. Hemisphere Publishing Corporation, 1975.

148. Mayer, K., *Dissertation: Pyrometrische Untersuchung der Verbrennung in Motoren mit Common-Rail-Direkteinspritzung mittels einer erweiterten Zwei-Farben-Methode*. Universität Karlsruhe, 2000.
149. Lin, C. Y. and Wang, K. H., *Effects of a Combustion Improver on Diesel Engine Performance and Emission Characteristics When Using Three-Phase Emulsions as an Alternative Fuel*. 2004. p. 477-484.
150. Lü, X.-C., et al., *Improving the Combustion and Emissions of Direct Injection Compression Ignition Engines Using Oxygenated Fuel Additives Combined with a Cetane Number Improver*. *Energy & Fuels*, 2005. **19**: p. 1879-1888.
151. Suppes, G. J., et al., *Multifunctional Diesel Fuel Additives from Triglycerides*. *Energy & Fuels*, 2001. **15**: p. 151-157.
152. Cheng, A. S., Upatnieks, A., and Mueller, C. J., *Investigation of the Impact of Biodiesel Fuelling on NO_x Emissions Using an Optical DI Diesel Engine*. *Int. J. Engine Res.*, 2006. **7**(4): p. 297-347.
153. Kegl, B., *NO_x and Particulate Matter (PM) Emissions Reduction Potential by Biodiesel Usage*. 2007. p. 3310-3316.
154. Wachter, F. and Cartellieri, W. P., *Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW Dieselmotoren*, in *8. Int. Wiener Motorensymposium 1987*. 1987, VDI Verlag: Düsseldorf. p. 206 – 239.
155. Shah, S. D., et al., *Reduction of Particulate Matter Emissions from Diesel Backup Generators Equipped with Four Different Exhaust Aftertreatment Devices*. 2007. p. 5070-5076.
156. Hall, D. E., et al., *Measurement of the number and size distribution of particle emissions from heavy duty engines*. SAE Technical Paper Series 2000. **01-2000**(SP-1552): p. 49 – 59.
157. Vaaraslahti, K., et al., *Effect of Lubricant on the Formation of Heavy-Duty Diesel Exhaust Nanoparticles*. 2005. p. 8497-8504.
158. Tobias, H. J., et al., *Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer*. 2001. p. 2233-2243.
159. Vaaraslahti, K., et al., *Nucleation Mode Formation in Heavy-Duty Diesel Exhaust with and without a Particulate Filter*. 2004. p. 4884-4890.
160. Muckenhuber, H. and Grothe, H., *The reaction between soot and NO₂ - investigation on functional groups using TPD-MS*. *Topics in Catalysis*, 2004. **30-31**(1-4): p. 287-291.

161. Muckenhuber, H. and Grothe, H., *The heterogeneous reaction between soot and NO₂ at elevated temperature*. Carbon, 2006. **44**(3): p. 546-559.
162. Muckenhuber, H. and Grothe, H., *A DRIFTS study of the heterogeneous reaction of NO₂ with carbonaceous materials at elevated temperature*. Carbon, 2007. **45**(2): p. 321-329.
163. Sadezky, A., et al., *Raman micro spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*. Carbon, 2005. **43**(8): p. 1731-1742.
164. Vaaraslahti, K., et al., *Effect of Oxidation Catalysts on Diesel Soot Particles*. 2006. p. 4776-4781.
165. Hinrichs, S., *Dissertation: Messung und Modellierung der Initiatoreffektivität organischer Peroxide in der Ethen-Hochdruckpolymerisation*. Göttingen, 2005.
166. Gafonova, O. V. and Yarranton, H. W., *The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **241**(2): p. 469-478.
167. Vazquez, D. and Mansoori, G. A., *Identification and measurement of petroleum precipitates*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000. **26**(1-4): p. 49-55.
168. Bemert, L., et al., *ILL-CRG/SNS RESEARCH PROPOSAL: Microstructure of Water-Diesel Microemulsions; ID: 1652*. 2007.
169. Foster, T., *Microemulsions as compartmentalised reaction media: structural characterisation of water-in-oil microemulsions*. August 2006, Universität zu Köln.
170. Strey, R., *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*. 1992, Georg-August-Universität: Göttingen.
171. Schubert, K. V., et al., *Small-Angle Neutron-Scattering near Lifshitz Lines - Transition from Weakly Structured Mixtures to Microemulsions*. Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(6): p. 5343-5355.
172. Cametti, C., et al., *Theory and Experiment of Electrical-Conductivity and Percolation Locus in Water-in-Oil Microemulsions*. Physical Review Letters, 1990. **64**(12): p. 1461-1464.
173. Chen, S. H., et al., *Static and Dynamic Properties of Water-in-Oil Microemulsions near the Critical and Percolation Points*. Journal of Physics-Condensed Matter, 1994. **6**(50): p. 10855-10883.

174. Eicke, H. F., Borkovec, M., and Dasgupta, B., *Conductivity of Water-in-Oil Microemulsions - a Quantitative Charge Fluctuation Model*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(1): p. 314-317.
175. Lipgens, S., et al., *Percolation in Nonionic Water-in-Oil-Microemulsion Systems: A Small Angle Neutron Scattering Study*. 1998. p. 1041-1049.
176. Kotlarchyk, M. and Chen, S. H., *Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids*. 1983, AIP. p. 2461-2469.
177. Lindner, P. and Zemb, T., *Neutron, X-Rays and Light. Scattering Methods Applied to soft Condensed Matter*. 2002, Amsterdam: Elsevier Science. 552.
178. Rayleigh, *The Incidence of Light upon a Transparent Sphere of Dimensions Comparable with Wave-Length*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1910. **84**(567).
179. Baggerjorgensen, H., Olsson, U., and Mortensen, K., *Microstructure in a ternary microemulsion studied by small angle neutron scattering*. Langmuir, 1997. **13**(6): p. 1413-1421.
180. Gradzielski, M., et al., *Droplet microemulsions at the emulsification boundary: The influence of the surfactant structure on the elastic constants of the amphiphilic film*. Journal of Chemical Physics, 1997. **106**(19): p. 8232-8238.
181. Hellweg, T. and Langevin, D., *Bending elasticity of the surfactant monolayer in droplet microemulsions: Determination by a combination of dynamic light scattering and neutron spin-echo spectroscopy*. Physical Review E, 1998. **57**(6): p. 6825-6834.
182. Strey, R., Winkler, J., and Magid, L., *Small-Angle Neutron-Scattering from Diffuse Interfaces .1. Monolayers and Bilayers in the Water Octane C12e5 System*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(19): p. 7502-7507.
183. Sottmann, T., *Privat Communication*. 2008.
184. Percus, J. K. and Yevick, G. J., *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*. Physical Review, 1958. **110**(1): p. 1-13.
185. Harkins, W. D. and Jordan, H. F., *A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring*. J. Am. Chem. Soc., 1930. **52**(5): p. 1751 - 1772.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis August 2008 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 Möglichkeit an dem hochinteressanten, spannenden und zukunftsorientierten Thema der Kraftstoff-Mikroemulsionen arbeiten zu dürfen und sein Vertrauen danken. Er gab mir die Möglichkeit, mehrere Projekte 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 *PD Dr. Thomas Kraska* für die Erstellung des Zweitgutachtens und das Interesse an meiner Arbeit danken.

Herrn *Prof. Dr. Michael Gradzielski* möchte ich für die Erstellung des Drittgutachtens und das Interesse an meiner Arbeit danken.

Herrn *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz* danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Sandra Engelskirchen danke ich an erster Stelle für die freundschaftliche und erfolgreiche Zusammenarbeit und mir entgegengebrachte Vertrauen. Von Ihr lernte ich schon während meiner Diplomarbeit die Durchführung und Anwendung unterschiedlicher Messmethoden und interessante Details über das Phasenverhalten von Mikroemulsionen. Die zahlreiche wertvolle wissenschaftliche Diskussionen haben meine Arbeit maßgebend geprägt. Besonders gedankt seien ihre Unterstützung in allen Problemstellungen, Korrektur meiner Arbeit und Übernahme des Prüfungsbeisitzes.

Herrn *Prof. Dr.-Ing. Gennadi Zikoridse* möchte ich für das Interesse an meiner Arbeit danken. Besonders möchte ich mich bei Ihm für die Unterstützung, Organisation und Betreuung der ausführlichen Motorenprüfstandsuntersuchungen der neuentwickelten Mikroemulsionskraftstoffe an dem Forschungsinstitut für Fahrzeugtechnik in Dresden und für die Möglichkeit die Ergebnisse meiner Arbeit bei FAD Konferenzen vorstellen zu dürfen herzlich bedanken.

Dr. Magdalena Baciú danke ich herzlichst für Ihre Hilfsbereitschaft und Korrektur meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch dem *Prof. Dr.-Ing. Christof Simon* vom Institut für Maschinenbau und Fahrzeugtechnik der FH Trier und seinen Mitarbeitern *Dipl. Ing. Heinrich Dörksen*, *Dipl. Ing. Andreas Berenz* und *Dipl. Ing. Antonia Düpre* für die interessante Diskussionen und fruchtbare Zusammenarbeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Trier zahlreiche Motorenprüfstandsmessungen mit mikroemulgierten und emulgierten Kraftstoffen und Untersuchungen der Kinetik der Mikroemulsionsbildung durchgeführt.

Herrn *Dr. Hofmann* (FIF, Dresden) danke ich für die Durchführung der motorischen Tests, die Untersuchungen der Verbrennungsrückstände und Auswertung der Ergebnisse, einen netten Empfang in Dresden und sehr gute Arbeitsatmosphäre.

Der Firma *PROvendis* danke ich für die finanzielle Unterstützung der Rollprüfstandsuntersuchungen beim TÜV NORD in Essen, die von Herrn *G. Michelmann* durchgeführt wurden. Besonders möchte ich mich beim Herrn *Dr. Schaefer* für sehr gute Zusammenarbeit bedanken.

Ich bedanke mich beim Herrn *Günther Kramb*, *SKARABÄUS GmbH* aus Simmern für die Umrüstung und Bereitstellung des Fahrzeugs für die TÜV-Tests.

Herrn *Dr.-Ing. Peter Eckert* von der TU Karlsruhe danke ich für die Durchführung der motorischen Untersuchungen.

Für die Kleinwinkelneutronenstreunexperimente in München und Grenoble bedanke ich mich bei *Dipl. Chem. Pascal Wulff*, *Dr. Lorenz Kramer*, *Dipl. Chem. Sascha Datta*, *Dipl. Chem. Verena Posselt*, und *Dr. Thomas Sottmann*. Besonderer Dank geht an *Dipl. Chem. Pascal Wulff* für die Hilfe bei der Auswertung der SANS-Daten, Messungen in Dresden und schnelles Korrekturlesen meiner Arbeit.

Robert Strey und *Dirk Steiding* danke ich für die sorgfältig durchgeführten Messungen des Phasenverhaltens. *Robert Strey* möchte ich für sein Interesse an der Arbeit und nette „Frischluftpausen“ danken.

Für die hervorragende Zusammenarbeit an unterschiedlichen Projekten möchte ich mich bei den *Dipl. Chem. Guy Kamga Kamga*, *Ruth Bisterfeld*, *Dipl. Chem. Sascha Datta*, *Dipl.*

Chem. Pascal Wulff und Studenten der *FH Köln* bedanken.

Aus den Reihen der Universität zu Köln danke ich *Dr. Lhoussaine Belkoura* für die Bereitstellung der Cryo-TEM-Aufnahmen, Erklärungen und interessante Diskussionen über die Interpretation der Mikroskopie-Bilder.

Auch Herrn *Dipl.-Ing. Wolfgang Röhl* und der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von *Herbert Metzner* sei für die Behebung aller Probleme mit Apparaturen gedankt.

Dr. Lorenz Kramer möchte ich für seine Hilfsbereitschaft und nette freundschaftliche Art danken. Er war die Konstante, auf die ich mich seit dem gemeinsamen Studiumbeginn im WS 2000 verlassen konnte.

Für die wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Diskussionen in einer „anderen“ Sprache und stete Unterstützung möchte ich mich bei *Dr. Natalie Buchavzov, Dipl. Chem. Elena Khazova und Oleg Klems* herzlich bedanken.

Für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für physikalische Chemie I der Universität zu Köln. Darunter möchte ich meine Laborkollegen *Dr. Sandra Engelskirchen, Dr. Martin Gotter, Dipl. Chem. Laure Mboumi, Dipl. Chem. Pascal Wulff, Ruth Bisterfeld* besonders erwähnen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann *Aleksandr Kruglov* und meiner Tochter *Jennifer Bemert*, die mich mit viel Liebe und Geduld in allen Situationen unterstützt haben.

Meine lieben Eltern dürften die Freude leider nicht mit mir teilen, ich bedanke mich für Alles, was Sie für mich getan haben.

Erklärung (Statement)

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen – die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von 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 19. August 2008

Lada Bemert

Lebenslauf (Curriculum vitae)

Name: Lada Bemert
Geburtsdatum: 21.12.1973 in Kosch-Tegirmen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule

1980 – 1990 Gymnasium Nr.7, Abitur, Kara-Balta (Kirgistan)
1997 – 2000 Köln-Kolleg, Abitur (Deutschland)

Studium

Okt. 2000 – Sep. 2005 Chemiestudium an der Universität zu Köln
Mär. 2005 – Sept. 2005 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln bei Prof. Dr. Strey und Prof. Dr. H. T. Davis (University of Minnesota, USA) Titel: „Komplexe Fluide aus Salzen der Fettsäuren: Einfluss von quartären Ammoniumverbindungen“
Okt. 2005 – Okt. 2008 Promotion am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln bei Prof. Dr. Strey

Berufspraxis

Nov. 2003 – Sept. 2005 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Lehrstuhl Prof. Dr. R. Strey
Okt. 2005 – Okt. 2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Lehrstuhl Prof. Dr. R. Strey
Nov. 2008 – Mär. 2009 Postdoktorandin am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Lehrstuhl Prof. Dr. R. Strey
Seit Apr. 2009 Habilitandin am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Lehrstuhl Prof. Dr. R. Strey

