

Entwicklung kostengünstiger und wasserhaltiger
Dieselkraftstoffe
zur nachhaltigen Schadstoffreduktion

Sascha Dauwe



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Entwicklung kostengünstiger und wasserhaltiger Dieselkraftstoffe zur nachhaltigen Schadstoffreduktion





Entwicklung kostengünstiger und wasserhaltiger

Dieselmotoren

zur nachhaltigen Schadstoffreduktion

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Sascha Dauwe

aus Dormagen

Köln, November 2016



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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2017

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2017

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, 2017

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier
aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9566-6

eISBN 978-3-7369-8566-7



Berichterstatter:
Prof. Dr. Reinhard Strey
Prof. Dr. Annette Schmidt

Vorsitzender der Prüfungskommission:
Prof. Dr. Axel Griesbeck

Tag der mündlichen Prüfung:
27.01.2017





Meiner Familie
und meinen Freunden

Et es wie et es
Et kütt wie et kütt
Et hät noch immer god gegange

§§ 1-3 Kölsche Grundgesetz





Kurzzusammenfassung

In der Zeit des Klimawandels können wasserhaltige Kraftstoffe einen effektiven Beitrag zur Minderung von Abgasemission innermotorischer Verbrennungen und somit auch zur Einhaltung gesetzlicher Vorgaben leisten. Hierbei ist insbesondere die Durchbrechung des kaum zu beherrschenden Ruß-NO_x-Trade-Off's von entscheidender Bedeutung. Dabei kann durch den Einsatz von Wasser auf aufwendige und teure Abgasnachbehandlungstechnik verzichtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kraftstoffmikroemulsion mit Diesel und GtL charakterisiert, optimiert und vereinfacht. Diese wurden zu effizienten, tensidarmen und wasserreichen Nanoemulsionen weiterentwickelt, die motorischen und ökologischen Anforderungen entsprechen. Nanoemulsionen bieten den Vorteil vergleichbar kleiner Strukturen wie Mikroemulsion und somit feinstverteiltem Wasser, benötigen jedoch nur geringe Mengen Tensid. Diese Nanoemulsionen wurden bezüglich ihrer Struktur und Stabilität mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Zudem wurde die Bildungs- und Zerfallskinetik mittels Stopped-Flow-Messungen analysiert. So konnte sichergestellt werden, dass die Bildungsgeschwindigkeit für eine Bildung im Motor selbst hoch genug ist. Solche Kraftstoffemulsionen wurden in einem BMW-Testfahrzeug mit dynamischer on-board Wasserbeimischung erzeugt. Das Emissionsverhalten wurde anhand des WLTP-Zyklus bezüglich CO, CO₂, HC und NO_x, dem Kraftstoffverbrauch sowie Ruß untersucht. Des Weiteren wurde der Ruß auf seine Partikelgrößenverteilung hin charakterisiert. Bei den Untersuchungen konnten erhebliche Emissionsverbesserungen detektiert werden. Der Einsatz von Wasser bewirkte zum Teil sogar Kraftstoffeinsparungen und eine gesteigerte Motoreffizienz. Die Durchbrechung des Ruß-NO_x-Trade-Off's konnte für alle untersuchten Systeme bestätigt werden. Es wurden signifikante Stickoxidemissionsreduktionen erreicht und erhebliche Rußreduktionen von bis zu 66%. Abschließend konnte anhand der Abgasuntersuchungen erkannt werden, dass für jeden Betriebspunkt des Motors ein spezifischer Wassergehalt existiert, der optimale Ergebnisse bezüglich der Emissionsreduktion erreicht. Durch den Einsatz optimierter Nanoemulsionen kann dieser gezielt eingestellt werden.





Abstract

In the age of the climate change water-containing fuels can contribute effectively to the reduction of exhaust emissions from internal combustion engines and therefore to the compliance of legal regulations. In particular, the breakthrough of the hardly controllable “soot-NO_x-trade-off” is of key importance. Through the use of water extensive and expensive exhaust gas after treatment technology can be renounced. Within the scope of this work fuel microemulsions containing diesel and GtL were characterised, optimised and simplified. These have been further developed into efficient and water-rich nanoemulsions containing low surfactant amounts that match engine and ecological requirements. Nanoemulsions offer the advantage of comparatively small structures such as microemulsion and thus very well distributed water, but require only small amounts of surfactants. These nanoemulsions were investigated with respect to their structure and stability by means of dynamic light scattering. Moreover, the formation and disintegration kinetics were analysed by means of stopped-flow measurements. Thus it could be ensured that the formation rate for formation in the engine itself is fast enough. Such fuel emulsions were generated dynamically with on-board water admixture in a BMW test vehicle. The emission behavior was investigated on the basis of the WLTP cycle relating to CO, CO₂, HC and NO_x, fuel consumption and soot. Furthermore, the soot was characterised by its particle size distribution. During the investigations significant emission improvements could be detected. The application of water reduced the fuel consumption and an increased engine efficiency in some cases. The breakthrough of the “soot-NO_x-trade-off” could be confirmed for all investigated systems. Significant emission reductions of nitrogen oxides and soot up by to 66% could be achieved. Finally, it could be recognised with the help of the exhaust gas examinations that there is a specific water content for each engine operating point which achieves ideal results with respect to the emission reduction. Through the application of optimised nanoemulsions this can be selectively adjusted.





Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2013 bis November 2016 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn *Prof. Dr. Reinhard Strey*.

Ihm gilt der außergewöhnliche Dank für die Möglichkeit, dass er mich in seine Arbeitsgruppe integriert hat und mir so ermöglichte dieses interessante, fachübergreifende und anwendungsorientierte Thema der Kraftstoffemulsionen zu bearbeiten. Zudem möchte ich mich für seine Unterstützung meiner Arbeit bedanken, ohne die diese in ihrer jetzigen Form nicht möglich gewesen wäre, als auch für die ständige Diskussionsbereitschaft und für die fachbezogenen Denkanstöße sowie seine permanente Bereitschaft mich auch bei schwierigen Fragen zu unterstützen. Außerdem möchte ich mich für den nötigen Freiraum und das entgegengebrachte Vertrauen für ein selbstständiges Arbeiten bedanken. Darüber hinaus möchte ich Ihm dafür danken, dass er mich bei der Annahme eines Jobangebots unterstützte und mir hierfür Spielraum ließ.

Frau *Prof. Dr. Annette Schmidt* möchte ich für die Übernahme des Koreferats und die Erstellung des Zweitgutachtens danken, als auch für das Interesse an meiner Arbeit.

Herrn *Prof. Dr. Axel Griesbeck* möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Dr. Helge Klemmer*. Ich danke dir für die endlos aufgewendeten Stunden an Diskussionen zu den Nanoemulsion, insbesondere wenn diese nicht wollten wie sie sollten. Außerdem möchte ich dir für deine ausführliche Hilfe und Anleitung bei den Stopped-Flow-Messungen als auch der DLS-Messungen danken und das du mir auch sonst immer bei den Messungen mit deinem fachmännischen Rat zur Seite gestanden hast. Mein ausgesprochener Dank gilt deiner viel aufgewendeten Zeit und deiner großen Mühe für die Korrektur meiner Arbeit.

Mein großer Dank gilt *Dr. Setareh Maleknia, Dr. Lars Menger und Dr. Dirk Steiding* für die Unterstützung und Hilfe sowie für die stets gute Arbeitsatmosphäre. Bei *Dr. Dirk Steiding* möchte ich mich zudem für den regen Austausch über die Nanoemulsion bedanken.

Ebenfalls bedanken möchte ich bei *Dr. Anna Klemmer*, die mir in zahlreichen Diskussionen immer hilfsbereit mit wissenschaftlichem Rat zur Seite stand.



Der Scarabeus GmbH und hier besonders *Günther Kramb* danke ich für die Umbauten am BMW und der aufgewendeten Zeit mich mit dem System vertraut zu machen.

Jiri Vejsada und Jochen Harsch sowie den Mitarbeitern der TÜV Pfalz Verkehrswesen GmbH danke ich für die Durchführung der Rollenprüfstandsuntersuchungen sowie der Auswertung der Messdaten.

Herbert Metzner und Viktor Klippert sowie der gesamten feinmechanischen Werkstatt gilt mein Dank für eine stetige Hilfsbereitschaft.

Bei *Dr. Stefan Roitsch* möchte ich für die Untersuchung der Partikelfilter und die REM und TEM–Aufnahmen sowie für die Hilfe bei deren Auswertung bedanken.

Der Firma Wall Chemie und hier besonders *Frank Zimmermann* danke ich für die Unterstützung durch die Herstellung und Bereitstellung der Tenside.

Bedanken möchte ich mich auch bei *Dr. Lena Grassberger, Dr. Roland Oberhoffer und Dr. Alexander Müller* dafür, dass sie mir bei Fragestellungen immer hilfreich zur Seite standen.

Frau *Stephanie Nixdorf* danke ich für die durchgeführten Messungen.

Zudem gilt mein Dank *Dipl. Phys. Johannes Waizner* für seine Hilfe bei technischen Fragen sowie dafür mir auch mal einen anderen Blick auf die Dinge zu zeigen.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich zu jederzeit während meines Studiums immer unterstützt habe und ohne die ich heute auf gar keinen Fall da wäre, wo ich jetzt bin.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.2	Über 100 Jahre wasserhaltige Kraftstoffe	3
1.3	Zielstellung – Ein möglicher Abschluss und Neubeginn	5
2	Grundlagen	7
2.1	Emulsionen	7
2.2	Tenside	8
2.3	Phasenverhalten	10
2.3.1	Binäre Mischungen	10
2.3.2	Phasenprisma und ternäre Systeme	12
2.3.3	T - γ -Schnitt	15
2.3.4	Einfluss technischer Tenside	19
2.3.5	Additive	20
2.3.6	Einfluss von Druck	20
2.4	Amphiphiler Film	21
2.5	Grenzflächenspannung	24
2.6	Mehrkomponenten Systeme	25
2.7	Nanoemulsionen	27
2.8	Dynamische Lichtstreuung	29
2.9	Stopped-Flow	31
2.10	Kraftstoffe	32
2.10.1	Dieselmotor	33
2.10.2	Grüne Alternativen zum Dieselmotor	34
2.11	Innermotorische Verbrennung im Dieselmotor	36
2.11.1	Kreisprozesse	37
2.11.2	Verbrennungsluftverhältnis	39
2.11.3	Wirkungsgrad	40
2.11.4	Heiz- und Brennwert	41
2.11.5	Gemischbildung und Einspritzung	41
2.11.6	Verbrennungsprozesse und Schadstoffreduktion	42
2.11.7	Maßnahmen zur Schadstoffreduktion	46



3	Experimentelle Methoden	49
3.1	Untersuchung des Phasenverhaltens	49
3.2	Dichtemessung	50
3.3	Dynamische Lichtstreuung	51
3.4	Stopped-Flow-Messungen	52
3.5	Abgasuntersuchungen	53
3.5.1	Modifikationen im Testfahrzeug	54
3.5.2	Testzyklus und Prüfphasen	56
3.5.3	Rollenprüfstand des TÜV und Testfahrt	57
3.6	Rasterelektronenmikroskopie	59
3.7	Transmissionselektronenmikroskopie	60
3.8	Verwendete Chemikalien	61
4	Wasserhaltige Kraftstoffformulierungen im Dieselmotor	65
4.1	Bisherige Entwicklung von Kraftstoffmikroemulsionen	65
4.2	Nanoemulsionen – Der noch bessere Kraftstoff?	73
4.3	Systemoptimierung – Es geht auch einfacher	74
4.3.1	Einfluss der Tenside auf Dieselkraftstoff	76
4.3.2	GtL als saubere Alternative zum Diesel	82
4.4	Der lange Weg zur Nanoemulsion	88
4.4.1	Der Anfang des Wegs zur Nanoemulsion	88
4.4.2	Weitere Schritte zur Nanoemulsion	91
4.4.3	Von <i>n</i> -Alkanen zu Kraftstoffen	96
4.4.4	Stabilitätstests	99
4.4.5	Bildungskinetik	109
5	Wer verbrennt am saubersten?	113
5.1	Gasphasenuntersuchung	115
5.1.1	Kraftstoffverbrauch	115
5.1.2	Kohlenstoffmonooxid und -dioxidemissionen (CO und CO ₂)	124
5.1.3	Kohlenwasserstoffemissionen (HC)	142
5.1.4	Stickoxidemissionen (NO _x)	151
5.2	Partikelphase	160
5.2.1	Gravimetrische Analyse	160
5.2.2	Partikelgrößenverteilung und -anzahl	162
5.2.3	Extraktionsverhalten	167
6	Zusammenfassung	169



7	Weiterführende Untersuchungen und Konzepte	173
7.1	Potentielle Weiterentwicklung von Kraftstoffemulsionen	173
7.1.1	Untersuchung synthetischer Kraftstoffe	173
7.1.2	Qualität und Quantität der eingesetzten Tenside	174
7.1.3	Emulsionstypen	174
7.2	Zukünftige Konzepte für wasserhaltige Kraftstoffe	175
7.2.1	Weiterentwicklung des <i>Krambschen</i> Systems	176
7.2.2	On-Injector-Verfahren	177
7.2.3	Verteiler-Einspritzpumpe mit „Wasser-Commonrail“	178
7.2.4	Wasserbereitstellung	179
7.3	Anwendungsbereiche	180
8	Ausblick – Nanoemulsionen als Treibstoff der Zukunft	183
	Anhang A REM- und TEM-Aufnahmen	v
	Anhang B Messprotokolle	ix
	Anhang C Kraftstoffverbräuche	xxiii
	Anhang D Verzeichnisse	xxvii
D.1	Abbildungsverzeichnis	xxvii
D.2	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	xxxiv
D.3	Tabellenverzeichnis	xxxix
D.4	Literaturverzeichnis	xli



1 Einleitung

Der anthropogene Klimawandel, die globale Erwärmung, ist ein seit Jahrzehnten in der Politik, Wirtschaft und Wissenschaft diskutiertes zentrales Thema mit internationaler Reichweite^[1–9]. Kernpunkt der globalen Erwärmung sind Treibhausgase, allen voran Kohlenstoffdioxid (CO₂)^[5,10–19]. Hauptursache für die anthropogenen CO₂-Emissionen ist die Verbrennung fossiler Energieträger wie Erdölprodukte, Kohle und Erdgas^[5,17,19–23]. Erdöl deckte 2015 33.8%, Erdgas 21.1% und Kohle 24.5% des Primärenergieverbrauchs in Deutschland, was zusammen einem Anteil von mehr als 75% entspricht^[24]. Global ist ein steigender Bedarf nach Energieträgern zu beobachten^[25–27]. Diese fossilen Energieträger sind jedoch endlich und bereits 1956 postulierte *Hubbert*^[28] die Peak-Oil-Theorie. Für Erdöl ist nach dieser das globale Fördermaximum bereits erreicht oder wird bald erreicht sein^[28–31]. Die weltweiten Vorräte an Erdgas sind ebenfalls endlich, reichen jedoch Prognosen nach länger als die Ölvorräte^[32,33]. Neben CO₂ entstehen bei der Verbrennung fossiler Energieträger noch weitere für Mensch und Umwelt gefährliche Schadstoffemissionen wie Kohlenstoffmonoxid (CO), diverse Stickoxide (NO_x), Ruß und zudem unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), da die Verbrennung nie vollständig zu Wasser und CO₂ abläuft^[34–38]. Politische Institutionen wie Landesregierungen oder die Europäische Union streben daher einen Wandel hin zu nachhaltiger sowie umwelt- und ressourcenschonender Klimapolitik an, indem durch Gesetze, Verordnungen und Regularien diese Emissionen gesenkt werden oder erst gar nicht entstehen sollen^[39–43]. Erreicht werden kann dies entweder durch den Einsatz neuer Technologien, die weniger Ressourcen benötigen bzw. weniger Schadstoff produzieren, oder durch die Substitution fossiler durch nachhaltige Ressourcen, da diese eine deutlich bessere Ökobilanz aufweisen können^[44–47]. Der Hauptbereich für den Einsatz fossiler Energieträger, aber auch zugleich mit einem großen Verbesserungspotential, ist der Verkehrssektor und somit die innermotorische Verbrennung in Fahrzeugen^[32,48–50]. Der weltweite Fahrzeugbestand betrug 2014 ca. 1.24 Milliarden Fahrzeuge und aufgrund der sich schnell entwickelnden Entwicklungs- und Schwellenländern ist von einem steigenden Bestand auszugehen^[51,52]. Demnach ist die Auto- und deren Zuliefererindustrie in besonderem Fokus Schadstoffemissionen zu reduzieren, bzw. zu vermeiden. Alternativ angetriebene Fahrzeuge wie Elektro- oder Hybridautos sowie Wasserstofffahrzeuge können die gesetzlichen Vorgaben erfüllen, jedoch muss sichergestellt werden, dass der Strom für die Wasserstoffelektrolyse und für die Elektrofahrzeuge aus regenerativer Quelle stammt^[53–56]. Innerhalb der europäischen Union müssen Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren die EU-Abgasnormen erfüllen (für Diesel- und Ottomotoren aktuell die Euro 6 Norm). Zudem wurden bereits in einer Vielzahl von Städten Umweltzonen zur

Verbesserung der lokalen Luftqualität eingerichtet. Daher wurde seitens der Hersteller eine Reihe von Maßnahmen zur Schadstoffreduktion entwickelt, die genutzt wurden und werden^[57–59]. Technologisch wurden die Motoren bezüglich der Effizienz weiterentwickelt, um die Schadstoffentstehung zu minimieren, indem zum Beispiel Turbolader eingesetzt werden, oder Abgasnachbehandlungssysteme wie die Abgasrückführung oder Katalysatoren werden genutzt, um bereits entstandenen Schadstoff zu reduzieren^[60–63]. Neben den technologischen Aspekten kann und wurde auch der Kraftstoff selbst weiterentwickelt, um die gesetzlichen Vorgaben einzuhalten. Die Beimischung von Biokraftstoffen zu konventionellen Kraftstoffen ist eine probate Methode zur rechnerischen Emissionsreduktion, da die bei der Verbrennung emittierten CO- und CO₂-Emissionen zuvor von Pflanzen aus der Atmosphäre gebunden wurden und die Biokraftstoffe somit als emissionsneutral angesehen werden^[64–67]. Aktuelle Biokraftstoffe werden dem konventionellen Diesel bereits mit bis zu 7% beigemischt (B7), oder im Ottomotor als E5 bzw. E10 genutzt^[68,69]. Biokraftstoffe benötigen jedoch immer einen gewissen Energiegehalt, um erzeugt zu werden, der die Ökobilanz verschlechtert. Zudem besteht eine Flächenkonkurrenz zum Anbau von Nahrungsmitteln^[44,70–73]. Frühe Formen dieser Kraftstoffe (Biokraftstoffe der 1. Generation) wie Bioethanol oder Biodiesel weisen zum Teil eine negative Ökobilanz auf. Die zweite Generation wie Cellulose-Bioethanol oder Biomethan hingegen erreichen positivere Ökobilanzen^[44,74–76]. Die Möglichkeit bereits mit dem Kraftstoff eine Emissionsreduktion bei der Verbrennung zu bewirken bieten die „X to Liquid“-Kraftstoffe (XtL), bei denen verschiedene Quellen in Kraftstoffe konvertiert werden, wie Biomasse (BtL), ökologisch erzeugter elektrischer Strom (PtL) und Erdgas (GtL)^[77–80]. Letzteres bietet die Möglichkeit, einen besser als konventionellen Diesel verbrennbaren Kraftstoff einzusetzen, der gleichzeitig die Flächenkonkurrenz zum Nahrungsmittelanbau umgeht^[80–82]. Eine besonders effiziente Variante bereits über den Kraftstoff eine Reduktion von Schadstoffen zu erreichen besteht darin, Wasser mit in den Brennraum während der Verbrennung einzutragen.

1.1 Motivation

Technologien wie der Elektroantrieb oder die Brennstoffzelle im Fahrzeug bieten theoretisch die Möglichkeit eines vollständig emissionsfreien Transportwesens, jedoch sind in der Realität sehr viele technische Fragen und Problemstellung ungeklärt. Die weltweite Stromerzeugung erfolgt größtenteils, wie kaum verändert in Jahrzehnten, aus fossilen Energieträgern, so dass ein lokal emissionsfreies Fahrzeug global dennoch Emissionen erzeugt^[25,83]. Darüber hinaus beträgt der zugelassene Fahrzeugbestand an reinen Elektroautos in Deutschland etwa 25000, was einem Anteil von ca. 0.047% entspricht^[84]. Verbrennungsmotoren bleiben die vorherrschende Antriebsart und somit die Problematik der Abgasemissionen weiterhin aktuell. Der VW-Abgasskandal (Dieselgate) und die sich daran anschließende politische Diskussion mit internationaler Reichweite verdeutlichen die Aktualität der Abgasproblematik^[85]. Der Einsatz von Biokraftstoffen kann den Anteil an CO₂-Emission reduzieren, jedoch stehen die für den Pflanzenanbau benötigten Flächen in Konkurrenz zum Lebensmittelanbau. Der



Einsatz von GtL umgeht dieses Problem und weist darüber hinaus teilweise positivere Ökobilanzen auf als erdölbasierte Kraftstoffe^[86,87]. Bei der Verbrennung von Biokraftstoffen entstehen, wie bei allen fossilen Kraftstoffen auch, Stickoxid- und Rußemissionen, da zum einen die NO_x -Emissionen zum weit überwiegenden Teil aus der Reaktion von Luftsauerstoff mit Luftstickstoff resultieren, zum anderen die Rußemissionen durch die nie optimal und vollständig ablaufenden Verbrennung zu Wasser und CO_2 entstehen^[88]. Zudem resultieren aus der unvollständigen Verbrennung auch noch für Mensch und Umwelt schädliche CO- und HC-Emissionen. Die Abgasemissionen müssen daher entweder aufwändig durch Nachbehandlung reduziert werden, oder besser nicht während der Verbrennung entstehen. Wasserhaltige Kraftstoffe bieten hier die Möglichkeit den Ruß- NO_x -Trade-Off zu umgehen, also somit gleichzeitig Ruß- und NO_x -Emissionen zu senken^[89,90]. Das der Verbrennung zugeführte Wasser verdampft und entzieht der Verbrennung thermische Energie, so dass die effektive Verbrennungstemperatur sinkt, wodurch die Stickoxidemissionen gesenkt werden können. Bei Verbrennungstemperaturen von mindestens 2000 K wird das Wasser homolytisch gespalten in $\text{OH}\cdot$ und $\text{O}\cdot$ Radikale, die den Abbau von Kohlenwasserstoffen verbessern, so dass diese vollständiger oxidiert werden^[91]. Darüber hinaus bietet der Wassereinsatz auch das Potential durch einen verringerten Kraftstoffverbrauch die Emissionen allgemein zu verringern und Ressourcen zu schonen. Das Wasser kann hierfür entweder einfach direkt in den Brennraum eingespritzt, oder es kann mit dem restlichen Kraftstoff vermischt werden. Bei letztgenannter Methode kann das Wasser thermodynamisch instabil mit dem Kraftstoff vermischt und dann eingespritzt werden, oder es kann mit Hilfe von Tensiden feinstverteilt im Kraftstoff vorliegen. Hierbei kann durch den Einsatz von Tensiden entweder die Grenzflächenspannung soweit erniedrigt werden, dass sich thermodynamisch stabile Mikroemulsion ausbilden, die fertig getankt oder im Fahrzeug bedarfsorientiert gemischt werden können. Alternativ senkt das Tensid die Grenzflächenenergie lediglich soweit ab, dass thermodynamisch instabile aber kinetisch stabile Emulsionen wie zum Beispiel Nanoemulsion entstehen. Bei Mikroemulsionen, die getankt werden, muss jedoch auf die entsprechende Temperaturinvarianz geachtet werden, um ein ungewolltes Entmischen zu vermeiden. Nanoemulsionen können zwar nicht getankt werden, bieten aber vergleichbare Strukturen im Nanometerbereich wie Mikroemulsion, können aber mit sehr geringen Tensidanteilen ebenso bedarfsorientiert im Fahrzeug gebildet werden.

1.2 Über 100 Jahre wasserhaltige Kraftstoffe

Die ersten Erwähnungen vom Einsatz wasserhaltiger Kraftstoffe machten 1954 *Cornet* und *Nero*^[92], die auf Patente für emulgierte Kraftstoffe von *Hayes* aus dem Jahre 1901 und *Belknap* von 1924 verweisen. Weitere Einsätze von Wasser in der Verbrennung gehen auf den zweiten Weltkrieg zurück, bei denen in die Luftansaugung von Flugzeugmotoren Wasser eingespritzt wurde, um die Motoren zu kühlen^[93]. Einige Jahre später meldete *Robinson*^[94] ein Patent an, um Wasser in ein Kraftstoffgemisch in einem Motor einzuspritzen. 1954 veröffentlichten *Cor-*

net und *Nero*^[92] selbst Untersuchungsergebnisse über den Einfluss von in Diesel emulgiertem Wasser auf einen Motor und konnten leichte Kraftstoffeinsparungen und Effizienzsteigerungen feststellen. Das Konzept thermodynamisch stabiler einphasiger Kraftstoffmikroemulsionen patentierten 1975 *Eckert* und *McCoy*^[95], in dem sie Wasser, Kraftstoff und verschiedene Tenside kombinierten. Ebenfalls 1975 entwickelte *Feuermann*^[96] aus Wasser, Benzin und Tensiden Kraftstoffformulierungen, die eine Verringerung der Emissionen bei Verbrennung bewirkten und patentierte diese schließlich. Die Idee wasserhaltiger Kraftstoffe wurde auch von der Industrie aufgegriffen. Die *Bayer AG*, genauer *Boehmke*^[97,98], meldeten 1979 zwei Patente an für wasserhaltige Kraftstoffformulierungen mit nichtionischen Tensiden bestehend aus der Umsetzung von Alkylenoxiden mit Carbonsäureamiden. Anfang bis Mitte der 80er Jahre meldete *Schwab*^[99–101] drei Patente im Bereich wasserhaltiger Kraftstoffmikroemulsionen an. Zum einen alkoholhaltige Wasser–Diesel–Mikroemulsionen mit einem Tensid aus *N,N*-Dimethylethanolamin und einer langkettigen Fettsäure, die hohe Wassergehalte aufnehmen und bei niedrigen Temperaturen stabil waren, zum anderen Mikroemulsionen bestehend aus Pflanzenöl und Trialkylaminen, die als Alternativkraftstoff für Diesel genutzt werden konnten und zuletzt noch Mikroemulsionen mit Alkoholen, die ebenfalls als Dieselalternative gedacht waren. Etwa zeitgleich mit *Schwab* entwickelten *Davis* und *Sung*^[102] sowie *Hazbun et al.*^[103] jeweils stabile alkoholhaltige Benzin–Wasser–Mikroemulsionen. 1992 meldete *Bock*^[104] thermodynamische stabile Diesel Mikroemulsionen mit einem Gemisch aus hydrophilen und hydrophoben Tensiden sowie kurzkettigen Alkoholen zum Patent an und beschrieb eine gesteigerte Motoreffizienz sowie reduzierte Abgasemissionen. Im gleichen Jahr patentierten *Genova et al.* Mikroemulsionen auf Dieselmotoren mit Glykolipiden als Tensid und Alkoholen als Cotensid. Diese Mikroemulsionen waren im Bereich von 0 bis 80 °C thermodynamisch stabil. Zwei Jahre später wurde in Deutschland von *Aslachanov*^[105] Benzin- und Dieselmikroemulsionen entwickelt, die ein quarternäres Ammoniumsalz eines Fettsäureamids mit einer Kettenlänge von 21 bis 30 Kohlenstoffatomen als Tensid enthalten. Ebenfalls zwei Jahre später konnten *Velji et al.*^[106] eine Abnahme der CO-, NO_x- und Rußemissionen feststellen, indem zu Diesel Wasser bei der Verbrennung gegeben wurde. 2001 untersuchten *Selim* und *Elfeky*^[107] den Einfluss von Wasser auf die Temperaturentwicklung im Brennraum und stellten eine Absenkung fest. *Kadota* und *Yamasaki*^[108] untersuchten 2002 den Effekt von Mikroexplosionen und der darauf einsetzenden Zerstäubung von Wassertröpfchen in Kraftstoff. 2003 meldete *Wenzel*^[109] ein Patent auf dem Gebiet der wasserhaltigen Kraftstoffe an. *Wenzel* konnte bei der Verbrennung von Alkohol und wasserhaltiger Formulierungen eine effektivere Verbrennung und eine Verminderung der Abgase feststellen. 2005 patentierte *Marelli*^[110] Diesel–Mikroemulsionen sowie Methoden diese zu erzeugen. *Holmberg* und *Lif*^[90] beschrieben 2006 wasserhaltige Dieselmikroemulsionen und berichteten von gleichzeitiger Senkung der NO_x- und Rußemissionen sowie einer effizienteren Verbrennung als auch einem vermindertem Kraftstoffverbrauch. *Ochoterena et al.*^[111] untersuchten 2010 den Einfluss von Wasser auf das Spray-Verhalten sowie die Verbrennungseigenschaften von Wasser–Diesel–Mikroemulsionen und stellten eine bessere Zerstäubung des Kraftstoffs sowie reduzierte Rußemissionen als auch



eine niedrigere Verbrennungstemperatur fest. Etwa ein Jahr später stellten *Maiboom* und *Tauzia*^[89] eine gleichzeitige Reduktion von NO_x- und Rußemissionen mit einer ca. 20% Vol. Wasser–Dieselemulsion fest.

Die Gruppe um *Simon*^[112–119] veröffentlichte in der Zeit von 2002 an eine Reihe von Artikeln über die positiven Einflüsse der Wassereinspritzung in den Motor. Hierbei konnten durch verschiedene Techniken eine Verbesserungen der Verbrennungen erreicht werden, aber vor allem Fortschritte bei der Überwindung des Ruß–NO_x–Trade–Off, also der gleichzeitigen Senkung von Ruß- und Stickoxidemissionen.

Umfangreiche Untersuchungen, aus den zahlreiche Veröffentlichungen als auch Patente hervorgingen, sind in der Gruppe von *Strey* durchgeführt worden. 2003 meldeten *Strey*, *Nawrath* und *Sottmann*^[120] „Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoffe“ zum Patent an und beschrieben darin die erhöhte Effizienz und die verringerten Abgasemissionen. 2006 hat *Nawrath*^[121] seine Arbeit über die positiven Eigenschaften von Wasser bei der Verbrennung veröffentlicht. Zwei Jahre später publizierte *Bemert*^[122] ihre Arbeit über temperaturinvariante Mikroemulsionen und deren positiven Einflüsse auf die Abgase. 2009 meldeten *Strey et al.*^[123,124] erneut ein Patent über bikontinuierlich strukturierte thermodynamisch stabile Mikroemulsionen an, die als Kraftstoff eingesetzt werden können, sowie ein Patent über die in-situ Herstellung von Kraftstoff–Wassermischungen. Zudem veröffentlichten noch *Rottländer*^[125], *Wulff*^[126], *Menger*^[127], *Maleknia*^[128] und *Steiding*^[129] ihre Arbeiten im Bereich der wasserhaltigen Kraftstoffmikroemulsion, die jeweils den positiven Einfluss von Wasser auf die Verbrennung bestätigen konnten.

Eine Reihe von Unternehmen brachte darüber hinaus kommerzielle Emulsionskraftstoffe auf den Markt, die die positiven Eigenschaften der Anwesenheit von Wasser während der Verbrennung nutzten, um die Abgasemissionen zu verbessern. Die Firma Elf entwickelt und vermarktete vor diesem Hintergrund PuriNOx^[130]. Ein vergleichbares Produkt stammte von der Firma Lubrizol und wurde als Aquazol vertrieben^[131]. Die Firma Exomission vermarktet Wasser–Kraftstoff–Emulsionen und erreicht damit Emissionsreduktionen sowie Kraftstoffeinsparungen^[132]. Die Firma Clean Fuel Technology vertrieb eine von *Jakush et al.*^[133] patentierte Emulsion.

1.3 Zielstellung – Ein möglicher Abschluss und Neubeginn

Die lange Historie der wasserhaltigen Kraftstoffe veranschaulicht das Potential von Wasser bei der Verbrennung, dennoch bieten die bisherigen Konzepte viel Verbesserungspotential. Bisher wurden oftmals komplexe Vielkomponentensysteme genutzt, deren Handhabung entsprechend aufwendig war. Zudem waren ein Teil der eingesetzten Komponenten selbst nicht ökologisch oder ökonomisch vertretbar oder sorgten für Beschädigungen im Motor. Daher sollte in dieser Arbeit die Wahl der Substanzen nach ökologischen sowie ökonomischen Aspekten und nach

Motorverträglichkeit geschehen und gleichzeitig auf die mindestens nötige Anzahl reduziert werden. Darüber hinaus wurden bisher Emulsionen genutzt, die hohe Tensidanteile aufwiesen, um das Wasser im Kraftstoff zu solubilisieren, so dass eine entsprechende Reduktion des Tensidanteils auf ein möglichstes Minimum angestrebt wurde. Dafür sollten Tenside anhand ihrer Effizienz und zusätzlich unter Berücksichtigung einer motorischen Anwendung charakterisiert werden, womit physikochemische Parameter wie Viskosität und Aggregatzustand für den temperaturbedingten Einsatzbereich, sowie Dichte und Heizwert für die Verbrennung berücksichtigt werden sollten. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die bei der Tensidherstellung verwendeten Katalysatoren anorganische Bestandteile enthalten, die sich im Tensid befinden und bei der Verbrennung die Rußemissionen negativ beeinflussen. Um dieses Problem zu untersuchen und den Einfluss des Katalysatorrests zu quantifizieren sollten mit und ohne Katalysator hergestellte Tenside in der Verbrennung getestet werden. Weiterhin sollte als Kraftstoff neben konventionellem Diesel auch GtL (Gas to Liquid) untersucht werden, um dessen positive Verbrennungseigenschaften auf den Kraftstoffverbrauch und die Abgasemissionen zu verifizieren.

Mit den ausgewählten Tensiden sollte mit Diesel als auch GtL eine hocheffiziente tensidarme wasserreiche Nanoemulsion ausgebildet entwickelt werden. Hierzu sollten eine Reihe von Methoden getestet und verglichen werden und die erhaltenen Nanoemulsionen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) auf ihrer Strukturgröße und Stabilität analysiert werden. Zudem sollte nach Möglichkeit mittels Stopped-Flowmessung die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Nanoemulsion bestimmt werden.

Die erzeugten Emulsionen sollten auf einem Rollenprüfstand in einem für die on-board Beimischung von Wasser zum Kraftstoff modifizierten Testfahrzeug (BMW 530d E39) im laufenden Betrieb erzeugt und der Verbrennung zugeführt werden, um anhand des WLTP-Zyklus (Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure) den Einfluss des Wassers und dessen Verteilung im Diesel bzw. GtL auf die Verbrennung zu analysieren. Dafür sollten die Nanoemulsionen mit verschiedenen Tensiden und dynamischem Wassergehalt eingesetzt werden. Bei den Rollenprüfstanduntersuchungen sollten der Kraftstoffverbrauch sowie die Emissionen an HC, CO, CO₂, NO_x als auch Ruß ermittelt und verglichen werden. Die Ruß-Emissionen sollten gravimetrisch bestimmt und per DCM-Extraktion (Dichlormethan) in lösliche und unlösliche Fraktion getrennt werden. Zudem sollte der Ruß per Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie bezüglich der Partikelgrößenverteilung untersucht und daraus die Partikelanzahl errechnet werden. Letztlich sollten aus allen gewonnenen Ergebnissen eine Einschätzung vorgenommen werden, wie zukünftig wasserhaltige Kraftstoffe optimal genutzt werden könnten.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Aspekte des Phasenverhaltens von Emulsionen, von Kraftstoffen und der innermotorischen Verbrennung im Dieselmotor sowie von Analytikmethoden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beschrieben.

2.1 Emulsionen

Der Begriff Emulsion („herausgemolken“ Latein: ex und mulgere) beschreibt ein feinteiliges Gemisch aus mindestens zwei flüssigen nicht ineinander mischbarer Komponenten. Der Versuch eine hydrophile (griechisch: wasserliebende) und eine lipophile (griechisch: fettliebende) Substanz miteinander zu mischen, resultiert in einer Phasenseparation, wobei die dichtere Phase nach unten sinkt und von der anderen Phasen überschichtet wird. Diese makroskopische Phasentrennung, auch Alterung genannt^[134], ist das Resultat daraus, die hohe Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen aufgrund der starken Polaritätsunterschiede klein zu halten, indem die Grenzfläche minimiert wird. Die Alterung erfolgt auf mikroskopischer Ebene durch verschiedene Prozesse (Aufrahmen, Sedimentation, Flockung, Koaleszenz und *Ostwald* Reifung), die in Abbildung 2.1 dargestellt sind^[135–137]. Die Prozesse laufen gleichzeitig oder nacheinander ab, wobei Aufrahmen, Sedimentation und Flockung reversibel sind.

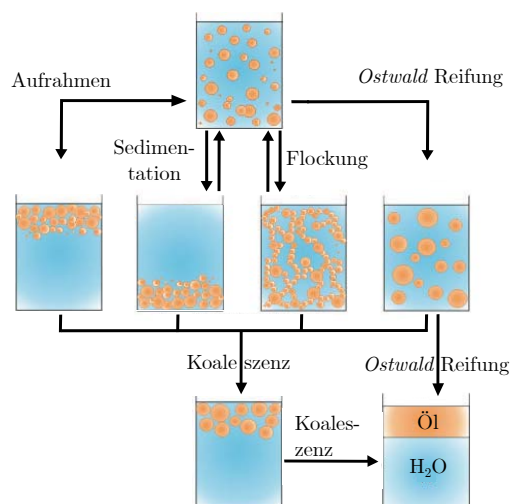


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von möglichen Alterungsprozessen in Emulsionen. Die Alterung von Emulsionen geschieht anhand verschiedener Prozesse, die zeitgleich oder auch nacheinander ablaufen können und zum Teil reversibel sind. Es werden fünf Prozesse unterschieden: Aufrahmung, Sedimentation, Flockung, Koaleszenz und die *Ostwald* Reifung^[135–137]. (Entnommen aus^[135] und modifiziert).

Emulsionen werden in verschiedene Arten unterteilt, die durch die Domänengröße und ihrer Stabilität eingeteilt werden. Makroemulsionen haben einen Tröpfchendurchmesser von $1\ \mu\text{m}$ oder größer und sind nicht thermodynamisch stabil. Bei Strukturgrößen von 10 bis 1000 nm liegen in der Regel thermodynamische Mikroemulsion vor. Ein vergleichbare Strukturgröße haben Nanoemulsionen, allerdings sind diese nur kinetisch stabil, der Alterungsprozess ist also verlangsamt^[138,139].

Um die Alterung von Emulsionen zu verlangsamen oder zu verhindern muss die Grenzflächenenergie zwischen den einzelnen Phasen herabgesetzt oder kompensiert werden. Dies kann mechanisch durch Homogenisatoren geschehen, bei denen durch Scherkräfte die Phasen in mikroskopische feinstverteilte Tröpfchen zerteilt werden und somit eine temporäre Stabilität entsteht^[140]. Alternativ können Tenside eingesetzt werden, die die Grenzflächenenergie herabsetzen und die Ausbildung thermodynamisch stabiler Emulsionen (Mikroemulsionen) ermöglichen^[141].

2.2 Tenside

Tenside sind amphiphile Moleküle, d.h. sie besitzen sowohl einen hydrophoben als auch einen hydrophilen Teil. Dadurch können sie sich an die Grenzfläche einer polare und apolaren Phase anlagern und die beiden Phasen ineinander solubilisieren. Tenside werde aufgrund ihrer Struktur in nichtionische, ionische und amphotere Tenside eingeteilt. Nichtionische Tenside bestehen aus einer hydrophoben Alkylkette und in der Regel aus einer Reihe hydrophiler Ethoxygruppen.

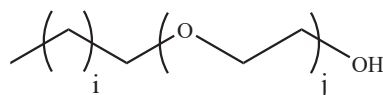


Abbildung 2.2: Struktur eines nichtionischen Tensids (*n*-Alkylpolyglykoether). Der Index „i“ gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome an und der Index „j“ die Anzahl der Ethoxygruppen.

In Abbildung 2.2 ist die Struktur nichtionischer Tenside allgemein dargestellt. Die Anzahl der C-Atome wird mit dem Index „i“ angegeben und die Anzahl der Ethoxygruppen mit „j“. In Abbildung 2.3 ist beispielhaft die Struktur des nichtionischen Tensids C_{16}E_6 gezeigt.

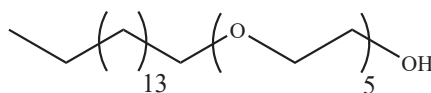


Abbildung 2.3: Struktur des nichtionischen Tensids Hexaethylenglykolhexadecylether (C_{16}E_6).

Zudem kann die Kopfgruppe auch aus Derivaten von Zuckermolekülen bestehen, wie z.B. Sorbitan. Solche Tenside werden als Zucketenside bezeichnet. Die Struktur eines solchen Tensids (Sorbitanmonooleat, SMO) ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

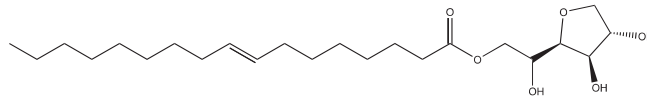


Abbildung 2.4: Struktur des nichtionischen Tensids Sorbitanmonooleat (SMO).

Im Gegensatz zu nichtionischen Tensiden besitzen die ionischen Tenside als hydrophilen Bestandteil eine ionische Kopfgruppe mit einem Gegenion. Die Kopfgruppe ist entweder kationisch, oder anionisch oder beides. Je nach dem werden diese Tenside als kationisch, anionisch oder amphoter bezeichnet. In Abbildung 2.5 ist das anionischen Tensid SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) gezeigt.

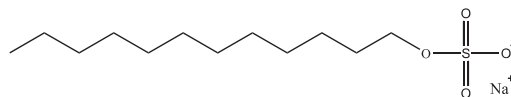


Abbildung 2.5: Struktur des anionischen Tensids Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) mit anionischer Kopfgruppe und positivem Gegenion sowie hydrophober Alkylkette.

Unabhängig vom Tensidtyp bewirkt das Anlagern eines amphiphilen Moleküls an die Grenzfläche zwischen einer polaren und einer apolaren Phase ein deutliches Absinken der Grenzflächenspannung σ um mehrere Größenordnungen, wobei der Einfluss des Tensids temperaturabhängig ist. Der Verlauf der Grenzflächenspannung ist in Abbildung 2.6 exemplarisch dargestellt.

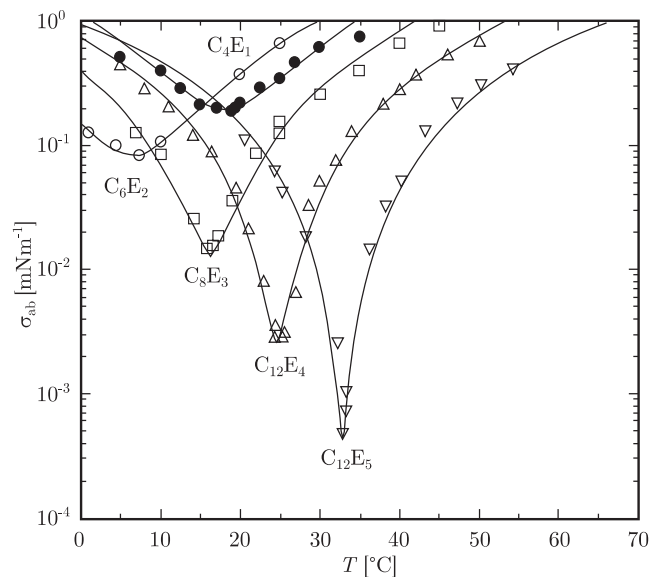


Abbildung 2.6: Temperaturabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung σ im System Wasser – *n*-Octan – C_iE_j . (Entnommen aus^[91,142,143] und modifiziert.)

Bei genügend starker Absenkung von σ ist es mit Tensiden möglich thermodynamisch stabile Emulsionen auszubilden, sogenannte Mikroemulsionen, bei denen die thermische Energie ausreicht, um dauerhaft eine stabile Domänengröße auszubilden (vgl. Gleichung (2.1),^[142]).

$$\sigma_{ab}\xi^2 \approx k_B T \quad (2.1)$$

Hierbei sind σ_{ab} die Grenzflächenspannung zwischen der makroskopischen Phase a(hydrophil) und b(hydrophob), ξ die Strukturgröße, k_B die *Boltzmann*-Konstante und T die Temperatur.

HLB-Konzept

Tenside können anhand ihres amphiphilen Charakters von einander unterschieden werden, da es hydrophilere als auch hydrophobere Tenside gibt. Die Hydrophilie/Hydrophobie eines Tensids kann mit Hilfe des HLB-Werts beschrieben werden. HLB steht für Hydrophilic Lipophilic Balance. Der HLB-Wert reicht von 1 bis 20, wobei 1 für hydrophob und 20 für hydrophil steht. Das Konzept wurde 1949 von *Griffin*^[144] vorgestellt. Die Berechnung des HLB-Werts erfolgt nach Gleichung (2.2):

$$\text{HLB} = 20 \cdot \left(1 - \frac{M_1}{M}\right) \quad (2.2)$$

Mit M_1 die molare Masse des lipophilen Molekülteils und M die molare Masse des Moleküls. 1957 stellte *Davis*^[145] eine weitere Methode vor den HLB-Wert zu berechnen:

$$\text{HLB} = 7 + \sum_{i=1}^m H_i - n \cdot 0.475 \quad (2.3)$$

Dabei sind m die Anzahl hydrophiler Gruppen in einem Molekül, H_i ein von *Davis* festgelegter Wert für die i -te hydrophile Gruppe, und n die Anzahl lipophiler Molekülgruppen.

Unabhängig von der Methode ist der HLB-Wert nur geeignet grob einzuschätzen, ob ein Tensid eher hydrophil oder hydrophob ist. Zwei Tenside mit gleichem HLB-Wert aber unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur zeigen ein unterschiedliches Phasenverhalten.

2.3 Phasenverhalten

Mit Hilfe von Tensiden lassen sich aus Wasser und Öl Mikroemulsionen bilden, die bereits 1959 *Schulman*^[146] beschrieb. Unter einer Mikroemulsion versteht man eine thermodynamisch stabile, optisch isotrope, nanostrukturierte Mischung aus mindestens drei Komponenten A, B und C^[147–149]. Komponente A ist hydrophil, B ist hydrophob und C amphiphil. Um das komplexe Verhalten eines solchen ternären Systems zu erklären, ist es hilfreich vorab die binären Randsysteme der Komponenten untereinander zu betrachten.

2.3.1 Binäre Mischungen

Mit den drei Komponenten A, B, C ergeben sich drei binäre Randsysteme, A – B, B – C und A – C^[147,150,151]. Das binäre System A – B weist über den nahezu gesamten Temperaturbereich von 0 bis 100 °C eine Mischungslücke auf und eine Mischung der beiden Komponenten ist so gut wie unmöglich. Lediglich bei höheren Temperaturen können marginale Mengen der



Komponenten ineinander gelöst werden. Der kritische Punkt des Systems liegt weit oberhalb des Siedepunkts der Mischung.

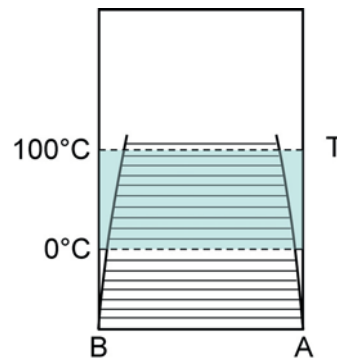


Abbildung 2.7: Phasenverhalten des binären Systems der hydrophilen Komponente A und der hydrophoben Komponente B. Die beiden Komponenten sind effektiv nicht miteinander mischbar. Der kritische Punkt liegt oberhalb des Siedepunkts der Mischung. (Entnommen aus^[147,150,151], modifiziert von A. Klemmer.)

Im System B – C gibt es ebenfalls eine untere Mischungslücke. Diese schließt sich mit steigender Temperatur am kritischen Punkt cp_α bei der Temperatur T_α . Die Mischungslücke befindet sich abhängig von der Wahl des Tensids und des Öls ober- oder unterhalb von 0°C .

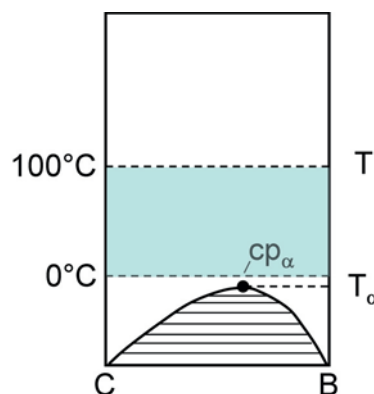


Abbildung 2.8: Phasenverhalten des binären Systems der hydrophoben Komponente B und der nichtionischen amphiphilen Komponente C. Das System weist eine untere Mischungslücke auf, die sich am oberen kritischen Punkt cp_α bei der Temperatur T_α schließt. Je nach Beschaffenheit der Komponente C befindet sich die Mischungslücke ober oder unterhalb von 0°C . (Entnommen aus^[147,150,151], modifiziert von A. Klemmer).

Das System A – C weist das komplexeste Verhalten auf. Es gibt ebenfalls eine untere Mischungslücke mit einem kritischen Punkt, jedoch liegt die Mischungslücke unterhalb des Gefrierpunkts der Mischung. Das System hat noch eine obere Mischungslücke, die sich am unteren kritischen Punkt cp_β bei der Temperatur T_β schließt. Mit steigender Temperatur schließt sich die obere Mischungslücke ebenfalls in einem kritischen Punkt, allerdings liegt dieser deutlich über dem Siedepunkt der Mischung. Zudem ist das generelle Vorhandensein der oberen Mischungslücke stark von der Hydrophilie des Tensids abhängig. Mit sinkender

Hydrophilie vergrößert sich die obere Mischungslücke, bei steigender Hydrophilie wird sie kleiner, bis sie nicht mehr vorhanden ist.

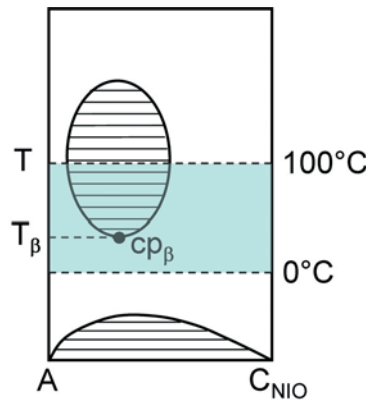


Abbildung 2.9: Phasenverhalten des binären Systems der hydrophilen Komponente A und der nichtionischen amphiphilen Komponente C. Das System weist zwei Mischungslücken auf, eine untere, die deutlich unterhalb von 0 °C liegt, sowie eine obere mit unterem kritischen Punkt cp_β bei T_α . Bei sehr hohen Temperaturen schließt sich die obere Mischungslücke wieder. (Entnommen aus^[147,150,151] und modifiziert von A. Klemmer).

2.3.2 Phasenprisma und ternäre Systeme

Werden die drei binären Randsysteme vertikal aneinander positioniert, so entsteht ein *Gibbs*sches Phasenprisma mit der Temperatur T als Ordinate (siehe Abbildung 2.10).

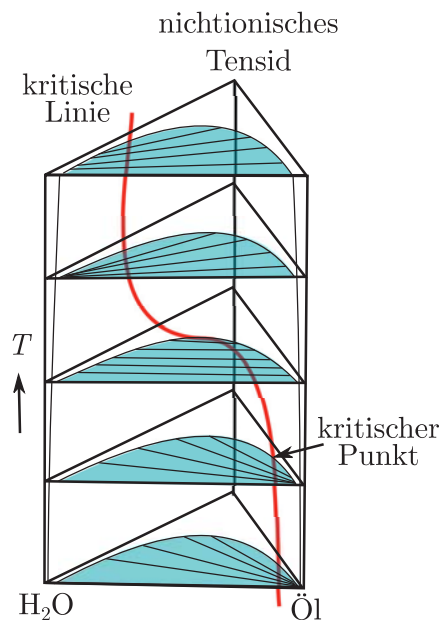


Abbildung 2.10: Anordnung der drei binären Mischungssystem (Wasser – Öl, Wasser – nichtionisches Tensid und Öl – nichtionisches Tensid) zu einem Phasenprisma mit der Temperatur T als Ordinate. Die rote Linie stellt den Verlauf der kritischen Punkte als Funktion der Temperatur T dar. Die eingezeichneten Dreiecke entsprechen *Gibbs*schen Phasendreiecken (isothermen Schnitte) durch das Phasenprisma und zeigen jeweils die Mischungslücke und den temperaturabhängigen Verlauf der Konoden. (Entnommen aus^[147,152] und modifiziert).



Das *Gibbssche* Phasenprisma besteht aus einzelnen der Temperatur entlang aufeinander geschichteten isothermen Schnitten, den *Gibbsschen* Phasendreiecken. In den einzelnen Dreiecken ist jeweils die Binodale eingezeichnet sowie die Konoden. Diese geben an, aus welcher Zusammensetzung eine Phase besteht, wenn sich das System entmischt. Die Zusammensetzung kann an dem Schnittpunkt der Konoden mit der Binodalen abgelesen werden. Am kritischen Punkt cp ist die Zusammensetzung der Phasen identisch. Mit steigender Temperatur T ändert sich die Orientierung der Binodalen, da sich die Mischbarkeit des Tensids im Wasser bzw. Öl ändert. Die rote Linie repräsentiert den Verlauf der kritischen Punkte als Funktion der Temperatur T und wird als kritische Linie bezeichnet^[147]. Im hier gezeigten Prisma verläuft die kritische Linie ohne einen trikritischen Punkt tcp zu passieren. Je nach Hydrophilie des Öls und des Tensids, was die Größe der Mischungslücken A – C und B – C beeinflusst, kann es zur Ausbildung eines trikritischen Punktes kommen, an dem das System in ein Dreiphasengebiet übergeht. Dies geschieht, wenn sich die Mischungslücken A – C und B – C überlappen^[153].

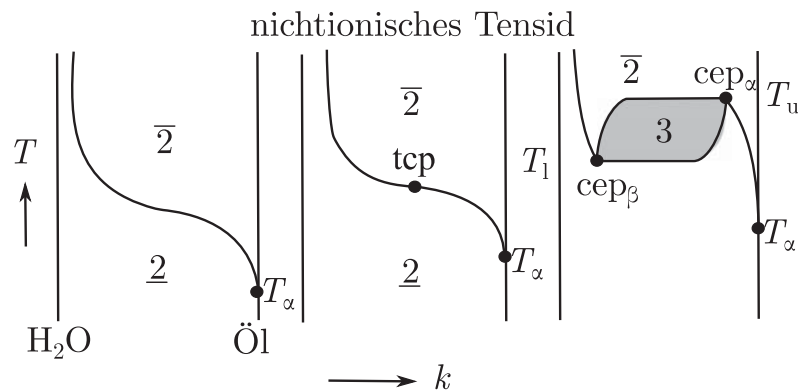


Abbildung 2.11: Entstehung des Dreiphasengebiets durch „Aufbrechen“ der kritischen Linie am trikritischen Punkt tcp als Funktion der Alkylkettenlänge k des Öls in einem System mit nichtionischem Tensid. Das Dreiphasengebiet wird durch den unteren kritischen Endpunkt cep_β bei der Temperatur T_1 und dem oberen kritischen Endpunkt cp_α bei der Temperatur T_u begrenzt. (Entnommen aus^[147,150] und modifiziert).

Die Ausbildung eines Dreiphasengebiets ist schematisch als Funktion der Alkylkettenlänge des Öl k in Abbildung 2.11 dargestellt. Eine Verlängerung der Alkylkette führt zu einer Vergrößerung der Mischungslücke B – C und somit zu einer Verschiebung des oberen kritischen Punktes T_α zu höheren Temperaturen T . Dadurch verschiebt sich auch der Wendepunkt der kritischen Linie zu höheren Temperaturen und die „Krümmungsspannung“ des Linienvverlaufs nimmt zu. Ab einem bestimmten Wert für k „bricht“ die kritische Linie am trikritischen Punkt tcp auf und es bildet sich das Dreiphasengebiet. Dieses wird durch den unteren kritischen Endpunkt cep_β bei der Temperatur t_1 ($l = \text{lower}$) und dem oberen kritischen Endpunkt cp_α bei der Temperatur T_u ($u = \text{upper}$) begrenzt^[147,150].

Unter Berücksichtigung eines Dreiphasengebiets lässt sich das Phasenverhalten eines ternären Systems vollständig ebenfalls in einem *Gibbsschen* Phasenprisma beschreiben. In (Abbildung 2.12) sind im Phasenprisma neben der kritischen Linie und den *Gibbsschen* Pha-



sendreiecken noch die Mischungslücken der drei binären Randsystem eingezeichnet sowie der Verlauf des Dreiphasengebiets. Rechts neben dem Phasenprisma sind schematisch Reagenzgläser dargestellt, die die makroskopischen Phasen des Systems bei verschiedenen Temperaturen darstellen. Diese wurden zuerst von Winsor^[154,155] beschrieben^[156] Bei niedrigen Temperaturen ist das Tensid eher hydrophil, so dass sich eine tensidreiche wasserkontinuierliche Phase mit ölgeschwollenen Mizellen a und eine Ölexzessphase b ausbilden (O/W)^[157]. Da sich in diesem Zweiphasenzustand die tensidreiche Phase unterhalb der Ölexzessphase befindet wird dieser Zustand auch als $\underline{2}$ (sprich: „Zwei unten“) oder als Winsor I bezeichnet. Mit steigender Temperatur bildet sich eine dritte Phase, die Mikroemulsionsphase c. In diesem Dreiphasengebiet liegt neben der Phase c auch noch eine Wasserexzessphase a und eine Ölexzessphase b vor. In der Mikroemulsionsphase sind das Wasser und das Öl durch einen amphiphilen Tensidfilm von einander getrennt^[157]. Der Zustand des Dreiphasengebiets wird auch Winsor II genannt. Bei Temperaturen oberhalb der Bereich, bei dem sich ein Dreiphasengebiet ausbildet liegt ein Zweiphasenzustand vor mit einer tensidreichen ölkontinuierlichen Phase mit wassergefüllten Mizellen b und einer Wasserexzessphase a^[157]. Da sich das Tensid in der Ölphase befindet und oberhalb des Wasserexzessphase ist wird dieser Zustand als $\bar{2}$ (sprich: „Zwei oben“) oder Winsor III beschrieben. Der Wechsel von $\underline{2}$ nach $\bar{2}$ wird allgemein als Phaseninversion bezeichnet.

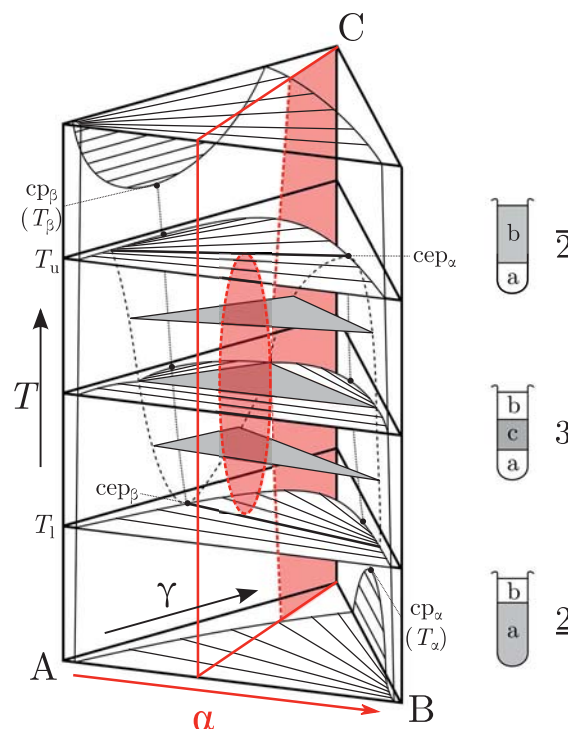


Abbildung 2.12: Gibbsches Phasenprisma des Systems Wasser (A) – Öl(B) – nichtionisches Tensid (C) mit der Temperatur T als Ordinate. Eingezeichnet sind die kritische Linie mit den kritischen Punkten, das Dreiphasengebiet sowie isotherme Schnitte durch das Phasenprisma als Dreiecke. Bei einem konstanten Öl-zu-Wasser-Verhältnis $\alpha = 0.50$ ist zudem der T - γ -Schnitt („Fisch-Schnitt“ dargestellt). Die drei symbolisierten Reagenzgläser stellen den jeweiligen Phasenzustand dar. (Entnommen aus^[147,148,158] und modifiziert).



Obwohl das Phasenprisma das Phasenverhalten ternärer Systeme vollständig beschreibt, ist es aufwendig Informationen über ein System so darzustellen. Daher ist praktikabler diverse Schnitte durch ein Phasenprisma zu machen, indem ein Parameter als Konstant gewählt wird. Wird das Verhältnis von Öl-zu-Wasser α konstant gewählt entsteht der *Kahlweit*- oder auch T - γ -Schnitt^[158]. Dieser ist in Abbildung 2.12 rot eingezeichnet.

2.3.3 T - γ -Schnitt

Der T - γ -Schnitt wird bei konstantem Öl-zu-Wasser-Verhältnis α zweidimensional dargestellt, mit der Temperatur T als Ordinate und der Tensidkonzentration γ als Abszisse. Hierbei sind α und γ wie folgt definiert^[150-152,158]:

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (2.4)$$

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.5)$$

Hierbei sind m_A die absolute Masse der polaren Phase A, m_B die absolute Masse der apolaren Phase B und m_C die absolute Masse an Tensid. Analog zu den Massen lassen sich die Verhältnisse auch auf Volumina beziehen^[150,152]:

$$\phi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (2.6)$$

$$\phi_C = \frac{V_C}{V_A + V_B + V_C} \quad (2.7)$$

Dabei sind V_A das Volumen der polaren Komponente A, V_B das Volumen der apolaren Komponente B und V_C das Volumen der amphiphilen Komponente C.

In Abbildung 2.13 ist ein T - γ -Schnitt gezeigt, der aufgrund seiner Form auch als „Fisch“-Schnitt bezeichnet wird. Bei Tensidkonzentrationen unterhalb von γ_0 liegt das Tensid zum Teil monomer in den Phasen gelöst vor und lagert sich zum Teil monomer an der makroskopischen Grenzfläche zwischen der polaren Phase a und der apolaren Phase b an. Ab einer Konzentration von γ_0 bilden sich bikontinuierliche Strukturen aus und es entsteht ein Dreiphasengebiet mit der mittleren Mikroemulsionsphase c sowie den beiden monomer abgesättigten Exzessphasen a und b. Mit steigendem γ wird die Mikroemulsionsphase größer, wobei sie durch die Temperaturen T_l und T_u begrenzt wird. Ober- bzw. unterhalb des Dreiphasengebiets liegt der Zustand $\bar{2}$ bzw. $\underline{2}$ vor. Bei der Temperatur \tilde{T} und bei der Tensidkonzentration $\tilde{\gamma}$ befindet sich der \tilde{X} -Punkt. Dieser wird auch als Effizienzpunkt bezeichnet. Ab diesem liegt mit zunehmender Tensidkonzentration eine einphasige Mikroemulsion vor. Diese ist im Dreiphasengebiet und zu Beginn auch im Einphasengebiet bikontinuierlich strukturiert. Mit



weiter steigender Tensidkonzentration spreizt sich das Einphasengebiet zunehmend auf und es können Mesophasen wie z.B. eine lamellare Phase (L_α) auftreten.

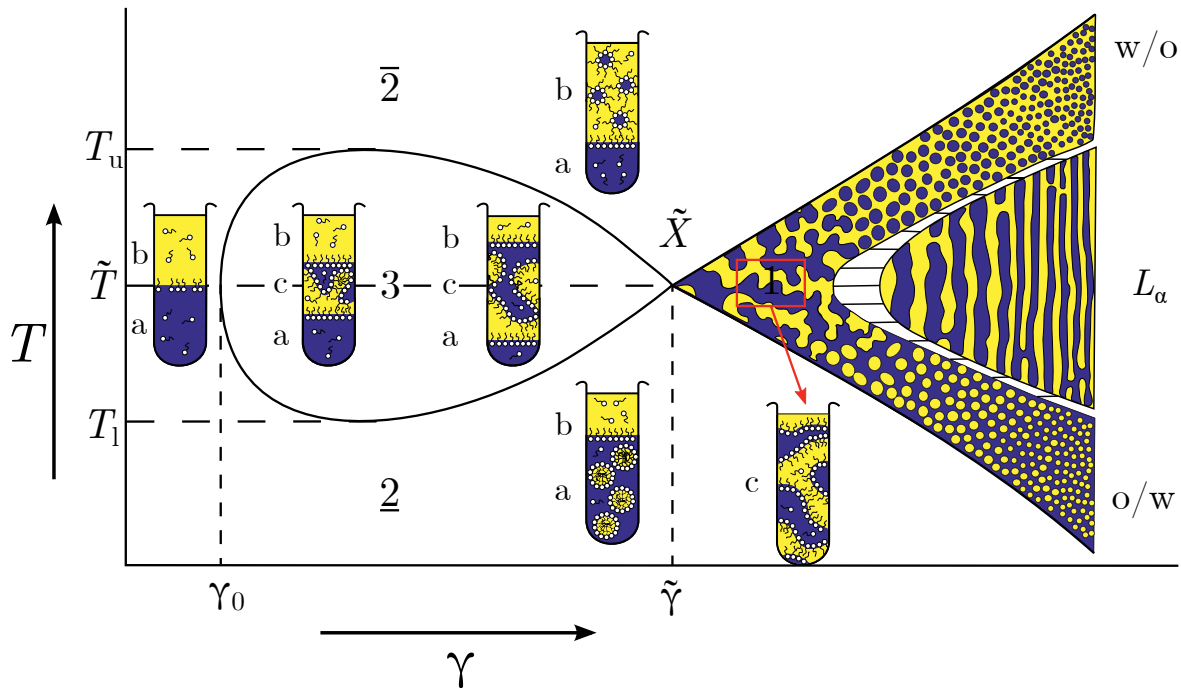


Abbildung 2.13: T - γ -Schnitt („Fisch-Schnitt“) durch das Phasenprisma im System Wasser – Öl – nichtionisches Tensid bei konstantem Öl-zu-Wasser-Verhältnis $\alpha = 0.50$. Unterhalb der Tensidkonzentration γ_0 liegt das Tensid monomer gelöst vor und es bilden sich zwei Phasen aus, eine polare untere a und eine obere apolare b. Zwischen γ_0 und $\tilde{\gamma}$ bildet sich im Temperaturbereich T_1 und T_u ein Dreiphasengebiet aus, wobei mit steigendem Tensidgehalt die mittlere bikontinuierlich strukturierte Mikroemulsionsphase c zunehmend größer wird. Ab einer Tensidkonzentration $\geq \tilde{\gamma}$ bildet sich ein bikontinuierliches Einphasengebiet aus, das ebenso wie das Dreiphasengebiet ober- und unterhalb jeweils durch einen zweiphasigen Zustand begrenzt ist. Oberhalb befindet sich der Zustand $(\bar{2})$ und unterhalb $(\underline{2})$. Bei $\tilde{\gamma}$ und \tilde{T} befindet sich der \tilde{X} -Punkt, der die maximale Effizienz des Systems darstellt. Mit weiter steigendem Tensidanteil spreizt sich das Einphasengebiet zunehmend auf und es können Mesophasen wie z.B. eine lamellare Phase (L_α) auftreten. (Entnommen aus^[148,151,158] und modifiziert).

Da der T - γ -Schnitt immer bei konstantem α durchgeführt wird, kann der Einfluss von α auf das Phasenverhalten bestimmt werden, indem der T - γ -Schnitt bei verschiedenen α -Werten untersucht wird. Die T - γ -Schnitte können anhand des \tilde{X} -Punkt verglichen werden, da dieser Aussagen über die Effizienz eines Tensids und die Temperaturlage in einem System bei definierten Parametern macht. Der Einfluss von α ist in Abbildung 2.14 gezeigt^[158]. Ausgehend von einem $\alpha = 0.50$ bewirkt eine Erhöhung des Ölanteils eine Verschiebung von \tilde{T} zu geringen Tensidmassenbrüchen und zu einer leicht erhöhten Temperatur. Im umgekehrten Fall bewirkt eine Verringerung von α ebenfalls eine Verringerung des Tensidmassenbruchs, aber der \tilde{X} -Punkt wird zu leicht tieferen Temperaturen verschoben^[158].

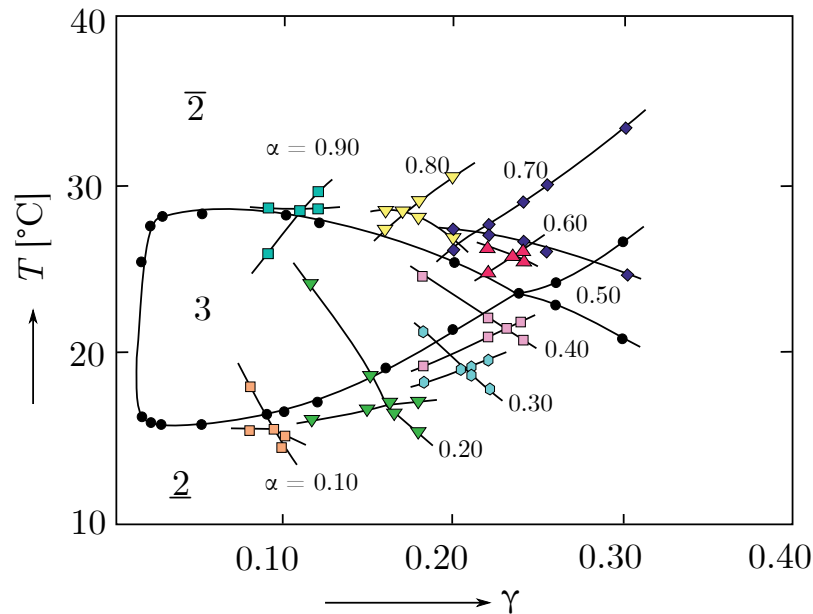


Abbildung 2.14: Einfluss des Öl-zu-Wasser-Verhältnisses α auf den \tilde{T} -Punkt dargestellt im System Wasser – n -Dekan – C_8E_3 . Eine Erhöhung von α bewirkt eine Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Verschiebung zu höheren Temperaturen, während eine Erniedrigung mit einer Effizienzsteigerung und einer Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen einher geht. (Entnommen aus^[158] und modifiziert).

Der T - γ -Schnitt liefert Informationen über den Einfluss der Temperatur T , des Öl-zu-Wasser-Verhältnisses α und der Tensidkonzentration γ auf das Phasenverhalten, bezieht sich aber immer auf die Massen von Öl und Wasser. Das Phasenverhalten bei gleichen Mengen Öl und Wassers ($\phi = 0.50$) ergeben ein Dreiphasengebiet, das symmetrisch um die Temperatur T_m liegt. Hierbei ist $T_m = \frac{T_u - T_l}{2}$ ^[143], bei der in der Mikroemulsionsphase gleiche Mengen an Öl und Wasser solubilisiert werden. Unterhalb von T_m liegt ein $\underline{2}$ -Zustand vor, oberhalb ein $\bar{2}$ -Zustand. Somit ist T_m die Phaseninversionstemperatur PIT. Analog zum \tilde{X} -Punkt ergibt sich der X_m -Punkt bei T_m und γ_m . Anhand des X_m -Punkts kann die Effizienz verschiedener Tenside miteinander verglichen werden. In Abbildung 2.15 sind verschiedene X_m -Punkte für das System $H_2O - n$ -Octan – C_iE_j bei $\phi = 0.50$ aufgezeigt, einmal mit linearer Skala einmal mit logarithmischer Abszisse^[142,159,160]. Anhand der Lage der X_m -Punkte lässt sich der Einfluss der Alkylkettenlänge i und der Ethoxygruppenanzahl j auf die Effizienz und die Temperaturlage erkennen. Eine Verlängerung der Alkylkette bewirkt eine Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Verschiebung des X_m -Punkts zu tieferen Temperaturen. Eine Erhöhung der Ethoxygruppenanzahl hingegen bewirkt eine Effizienzabnahme und eine Verschiebung von X_m zu höheren Temperaturen. Der Einfluss der Alkylkette auf die Effizienz ist ausgeprägter als auf die Temperaturverschiebung, wohin gegen die Ethoxygruppenanzahl stärker die Temperaturlage beeinflusst als die Effizienz. Der Verlauf der X_m -Punkte bzgl. einer Änderung von i bzw. j ist linear.

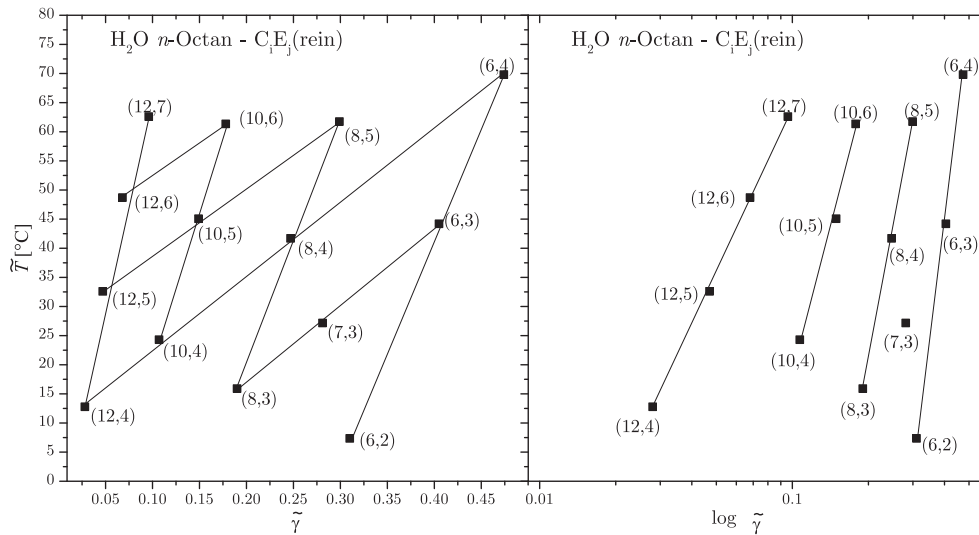


Abbildung 2.15: Einfluss der Alkylkettenlänge i und der Ethoxygruppenanzahl j eines nichtionischen Tensids auf den X_m -Punkt im System Wasser – n -Octan – C_iE_j . Eine Verlängerung der Alkylkette geht mit einer Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen einher, während eine höhere Anzahl der Ethoxygruppen die Effizienz verringert und eine Verschiebung zu höheren Temperaturen bewirkt^[142,159,160]. **Links:** Lineare Auftragung. **Rechts:** Logarithmische Auftragung.

Neben der Struktur des Tensids beeinflusst auch die Alkylkettenlänge k des Öls die Lage des T_m -Punkts. In Abbildung 2.16 ist der Einfluss Alkylkettenlänge k auf die Lage des T_m -Punkts im System Wasser – n -Alkan – C_iE_j bei $\phi = 0.50$ exemplarisch dargestellt^[159]. Mit Zunahme der Alkylkettenlänge k vergrößert sich die Mischungslücke im binären System B – C. Dadurch verschieben sich γ_m und T_m zu höheren Werten und somit X_m ^[150,159,161].

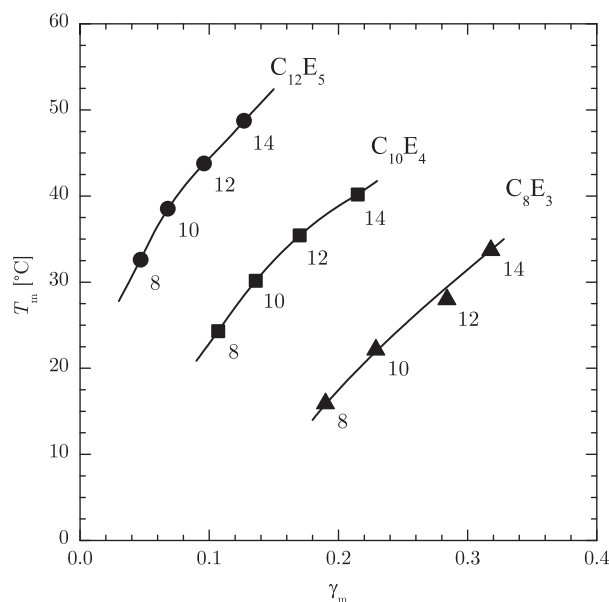


Abbildung 2.16: Einfluss der Alkylkettenlänge k des Öls auf den X_m -Punkt im System Wasser – n -Alkan – C_iE_j bei $\phi = 0.50$. Eine Verlängerung der Alkylkette bewirkt eine Effizienzabnahme bei gleichzeitiger Verschiebung zu höheren Temperaturen. (Entnommen aus^[159] und modifiziert).



2.3.4 Einfluss technischer Tenside

Reine Tenside besitzen eine genau definierte Alkylkettenlänge i und eine definierte Anzahl an Ethoxygruppen j . Technische Tenside hingegen weisen aufgrund des Herstellungsprozesses eine weite Streuung der Alkylkettenlänge sowie der Ethoxygruppenanzahl auf und entsprechen nur im Mittel der angegebene C_iE_j -Struktur. Die Struktur kann jeweils zu längeren oder kürzeren Ketten bzw. zu höheren oder niedrigeren Anzahlen abweichen. Zudem können Reste bei der Herstellung nicht umgesetzter Edukte vorhanden sein. Diese Abweichung von der angegebenen Struktur beeinflussen das Phasenverhalten eines Tensids. Die nicht umgesetzten Edukte als auch kurzkettingere und weniger ethoxylierte und somit hydrophobere Tensidbestandteile werden mit sinkendem Tensidgehalt, also steigendem Ölanteil, zunehmend in die Ölphase extrahiert. Dies wird als hydrophober Extraktionseffekt bezeichnet^[162]. Als Resultat wird der amphiphile Film hydrophiler und es kommt zu einer Verschiebung zu höheren Temperaturen und einer Verzerrung des T - γ -Schnitt. In Abbildung 2.17 ist für das System $H_2O - n\text{-Octan} - C_{12}E_6$ bei $\phi = 0.50$ der Einfluss eines technischen Äquivalenz auf den T - γ -Schnitt gezeigt^[163]. Der hydrophobe Extraktionseffekt tritt nur für Öl auf, weil die nicht umgesetzten Edukte und hydrophoben Tensidbestandteile gut monomer im Öl löslich sind. Analoge hydrophile Anteile, die in die Wasserphase extrahiert werden könnten, existieren nicht und die monomere Löslichkeit von Tensiden im ist generell Wasser gering. Bei Tensidkonzentrationen $\gamma > 0.10$ liegen die Phasengrenzen des technischen Systems unterhalb der des reinen Tensids, da der Extraktionseffekt noch gering und daher der Anteil hydrophober Tensidbestandteile im amphiphilen Film hoch ist. Dadurch werden die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen verschoben.

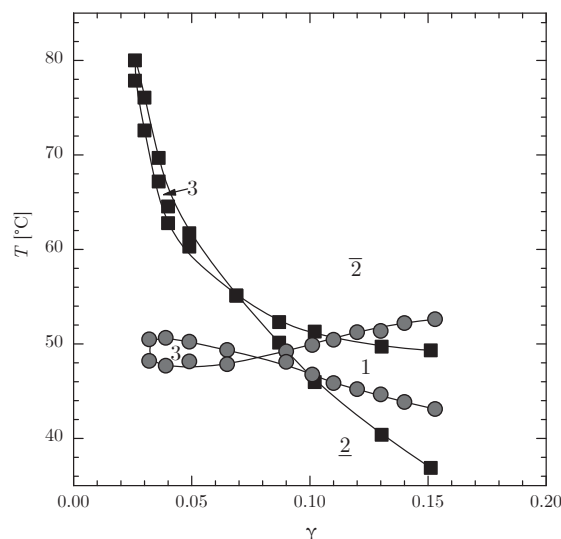


Abbildung 2.17: Vergleich des Systems Wasser – n -Octan – $C_{12}E_6$ bei $\phi = 0.50$ (graue Kreise) mit dem technische Equivalent des Tensids (DA-6, schwarze Kreise). Der Phasengrenzenverlauf des reinen Tensids ist symetrisch um T_m , wohingegen bei DA-6 mit abnehmender Tensidkonzentration eine Extraktion hydrophober Tensidbestandteile ins Öl eine Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen bewirkt, da an der Grenzfläche zunehmend hydrophile Tensidbestandteile vorhanden sind. (Entnommen aus^[163] und modifiziert).

2.3.5 Additive

Neben den eigentlichen Komponenten der einzelnen drei Phasen Wasser, Öl und Tensid können diese jeweils Additive enthalten. Dem Wasser können Alkohole (ψ) und Salze ϵ zugesetzt werden, die hydrophobe Phase kann Co-Öle β enthalten und die Tenside können mit Co-Tensiden δ gemischt werden. Die Additivanteile werden wie folgt berechnet^[150–152,164,165]:

$$\text{Alkohole: } \psi = \frac{m_{\text{Alkohol}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Alkohol}}} \quad (2.8)$$

$$\text{Salze: } \epsilon = \frac{m_{\text{Salz}}}{m_{\text{A}}} \quad (2.9)$$

$$\text{Co-Öle: } \beta = \frac{m_{\text{Co-Öl}}}{m_{\text{B}}} \quad (2.10)$$

$$\text{Co-Tenside } \delta = \frac{m_{\text{Co-Tensid}}}{m_{\text{C}}} \quad (2.11)$$

Hierbei sind m_{A} die absolute Masse der polaren Komponente A, m_{B} die absolute Masse der apolaren Komponente B und m_{C} die absolute Masse an Tensid. $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ist die absolute Masse des Wassers und m_{Alkohol} die absolute Masse des Alkohols.

Der Einfluss von Alkoholen auf das Phasenverhalten hängt von der Länge der Alkylkette ab. Kurzkettige Alkohole lösen sich vollständig im Wasser, ändern dadurch dessen Polarität und verkleinern die obere Mischungslücke^[165]. Längerkettige Alkohole weisen einen amphiphilen Charakter auf und können als ineffizientes Co-Tensid agieren. Dadurch wird unter Umständen die Ausbildung von Mesophasen unterdrückt^[162,166]. Des Weiteren lösen sich die Alkohole auch im Öl und erhöhen dessen Polarität, weshalb sich die Mischungslücke B – C verkleinert. Der Einfluss von Salzen hängt von dessen Typ ab. Lyotrope Salze beeinflussen die Löslichkeit von Ölen in Wasser, was auf durch gelösten Salzionen hervorgerufene flüssigkristalline Strukturen zurückzuführen ist^[167]. Als hydrotrope Salze werden Salze bezeichnet die grenzflächeninaktiv sind und eine Hydratwasser Konkurrenz für die Tensidköpfe darstellen. Diese sind dadurch weniger hydratisiert, wodurch das Tensid eine apolarere Phase bevorzugt^[150,152,168].

2.3.6 Einfluss von Druck

Das Phasenverhalten kann neben der Zusammensetzung des Systems auch durch äußere Parameter beeinflusst werden. Neben der Temperatur ist dies der Druck p . Wird der Druck auf eine Mikroemulsion erhöht, so verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen. Dies ist exemplarisch in Abbildung 2.18 am System Wasser – Diesel – C_{13}E_5 bei $\alpha = 0.50$ gezeigt^[169].

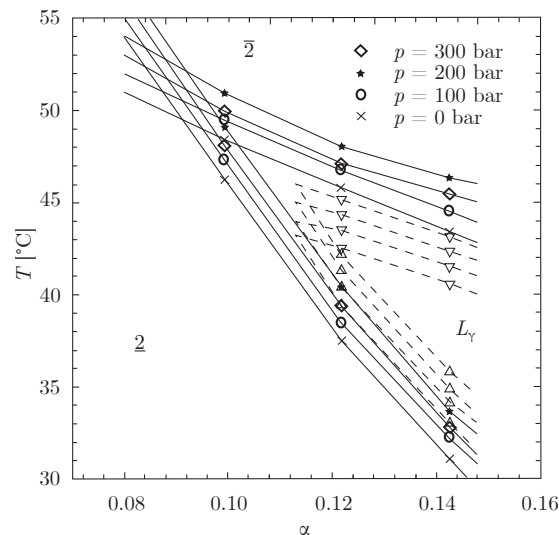


Abbildung 2.18: Druckeinfluss auf das Phasenverhalten im System Wasser – Diesel – $C_{13}E_5$ bei $\alpha = 0.50$. Eine Erhöhung des Drucks bewirkt eine Verschiebung des T - γ -Schnitts zu höheren Temperaturen. (Entnommen aus^[169] und modifiziert).

Eine Druckerhöhung von 300 bar bewirkt ca. eine Verschiebung der Phasengrenzen um 4°C . Dieser Effekt basiert auf einer stärkeren Hydratisierung des hydrophilen Tensidkopfs. Dadurch beansprucht dieser mehr Volumen und es kommt zu einer Krümmung des amphiphilen Films um das Öl (siehe Abbildung 2.19)^[170]. Die Krümmung des Films kann durch eine höhere Temperatur wieder ausgeglichen werden.

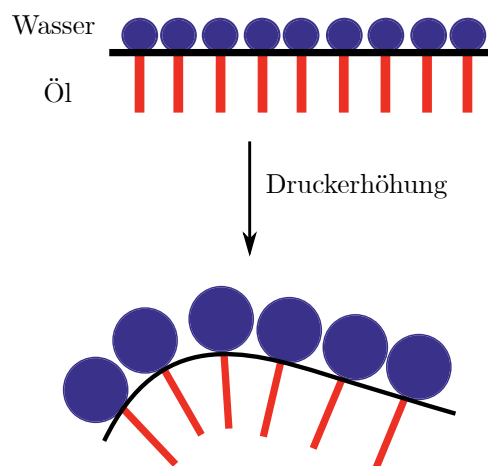


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Druckeinflusses auf den amphiphilen Film. Durch eine Druckerhöhung wird die Krümmung des amphiphilen Films um das Öl verstärkt. (Entnommen aus^[170] und modifiziert).

2.4 Amphiphiler Film

Der amphiphile Tensidfilm trennt die hydrophile von der hydrophoben Phase und senkt die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen. Die Ausbildung des Films hängt stark von der Art und Beschaffenheit des Tensids ab, lässt sich jedoch grundsätzlich bezüglich seiner

Mikrostruktur beschreiben. Es können sich zum Beispiel sphärische oder bikontinuierliche Strukturen ausbilden, oder es entstehen Mesophasen^[148]. Die Krümmung des amphiphilen Films c_i lässt sich mit den beiden Radien R_1 und R_2 beschreiben.

$$c_1 = \frac{1}{R_1} \quad (2.12)$$

$$c_2 = \frac{1}{R_2} \quad (2.13)$$

In Abbildung 2.20 ist dargestellt, wie die beiden Radien R_1 und R_2 definiert sind, einmal an einer sphärischen und einmal an einer bikontinuierliche Phase mit einer sattelartigen Struktur^[171]. Für die sphärische Struktur gilt:

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{R} \quad (2.14)$$

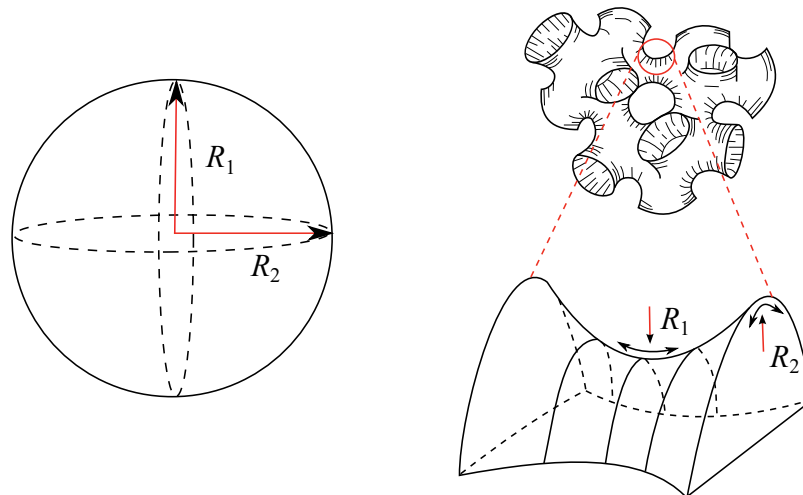


Abbildung 2.20: Links: Definition der Krümmungsradien R_1 und R_2 an einer sphärischen Grenzfläche), mit $R_1 = R_2$. (Entnommen aus^[172] und modifiziert). **Rechts:** Definition von R_1 und R_2 an einer Schwammstruktur, mit $R_1 \neq R_2$ (Entnommen aus^[171] und modifiziert).

Je nach Hydrophilie des Tensids krümmt sich der Film um das Öl, bzw. um das Wasser oder der Film weist keine Krümmung auf^[173]. Definitionsgemäß ist c positiv, wenn das Öl umschlossen und negativ wenn das Wasser umschlossen wird. Mit Hilfe der Radien c_1 und c_2 lassen sich die mittlere Krümmung H und die *Gaußsche* Krümmung K wie folgt definieren:

$$H = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) \quad (2.15)$$

$$K = c_1 \cdot c_2 \quad (2.16)$$

Änderungen der durchschnittlichen Krümmung H führt zu makroskopisch wahrnehmbaren Veränderungen in einer Mikroemulsion, da sich das Phasenverhalten ändert. Demzufolge ist H



temperaturabhängig. In Abbildung 2.21 ist der Zusammenhang zwischen der Krümmung H und der Temperatur T dargestellt.

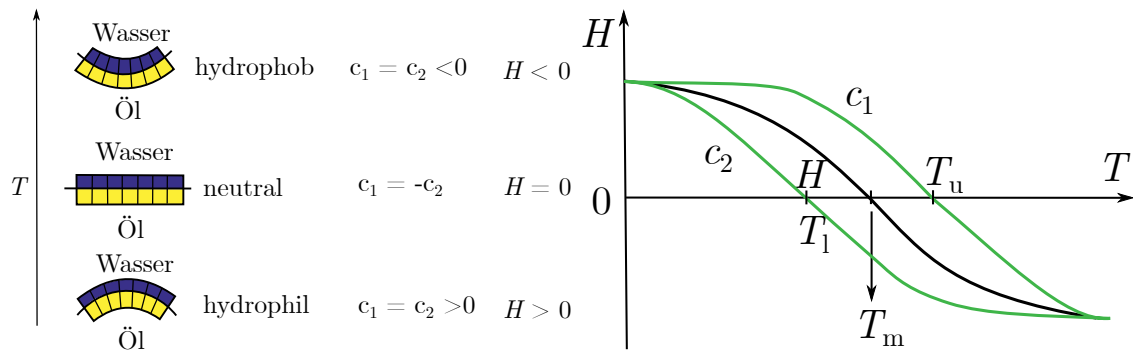


Abbildung 2.21: Links: Darstellung der temperaturabhängigen spontanen Krümmung H des amphiphilen Films in einer Mikroemulsion mit nichtionischem Tensid. Bei Werten für $H > 0$ ist der Film um das Öl gekrümmt, bei $H < 0$ um das Wasser und bei $H = 0$ liegt keine Krümmung vor. (Entnommen aus^[173] und modifiziert). **Rechts:** Änderung der spontanen Krümmung H und der Hauptkrümmungen c_1 und c_2 in Abhängigkeit der Temperatur. (Entnommen aus^[148,173] und modifiziert).

Die hydrophile Kopfgruppe von Tensiden wird bei tiefen Temperaturen stärker durch Wasser hydratisiert, da die Wasserstoffbrückenbindungen stabiler sind. Die starke Hydratation führt zu einer sterisch anspruchsvolleren Kopfgruppe, weshalb sich die Kopfgruppen im Wasser um die Ölphase anordnen ($H < 0$). Mit steigender Temperatur nimmt die Hydratisierung der Kopfgruppe ab und somit auch der Platzbedarf, da die Wasserstoffbrückenbindung weniger stabil werden, während parallel die Beweglichkeit der Tensidalkylkette zu nimmt und sich somit die Löslichkeit im Öl verbessert. Bei einer bestimmten Temperatur (T_m) ist der Volumenbedarf von Tensidkopf und -kette gleich groß, so dass die durchschnittliche Krümmung $H = 0$ ist. Bei weiter steigender Temperatur werden die Wasserstoffbrückenbindung noch instabiler und die Hydratation der Kopfgruppe und folglich der Platzbedarf nimmt weiter ab. Die Alkylkette des Tensids im Öl benötigt mehr Platz als die Kopfgruppe, weswegen sich das Öl um die Wasserphase krümmt ($H > 0$)^[148,173,174].

Im rechten Teil der Abbildung 2.21 ist der Verlauf der Werte für H von positiv nach negativ schematisch gezeigt. Bei Temperaturen $T < T_1$ ($c_1 = c_2$) und somit auch $H > 0$ liegen in der Mikroemulsion ölgeschwollenen Mizellen vor. Steigt die Temperatur an weicht c_2 zunehmend von c_1 ab, was zu elongierten Tröpfchen führt. Erreicht T die Temperatur T_1 liegen zylindrische ölgeschwollene Strukturen vor. Wenn $T = T_m$ ist und somit $c_1 = -c_2$, dann ist $H = 0$ und es liegt eine biontinuierliche Phase mit schwammartigen Strukturen vor (vgl. Abbildung 2.20 rechts)^[172,175]. Eine weitere Erhöhung der Temperatur über T_m hinaus führt zu einer Phaseninversion. Bei $T = T_u$ liegen zylindrische wassergefüllte Strukturen vor die sich mit steigender Temperatur zu elongierten Mizelle verändern. Bei noch höheren Temperaturen nähert sich c_1 c_2 an mit $H < 0$ und es liegen wassergefüllte Mizellen vor^[148,173].

2.5 Grenzflächenspannung

Die Änderung des amphiphilen Films als Funktion der Temperatur bewirkt eine Änderung der Grenzflächenspannung σ zwischen den einzelnen makroskopischen Phasen a – c, a – b und b – c. *Wade*^[176] erkannte den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung σ und dem Solubilitätsvermögen. *Kahlweit* und *Strey*^[151,161] sowie *Sottmann et al.*^[142,151,161,173] untersuchten systematisch den Zusammenhang zwischen dem T - γ -Schnitt und der Grenzflächenspannung σ . Dieses ist in Abbildung 2.22 schematisch für ein System mit Wasser, Öl und nichtionischem Tensid erklärt.

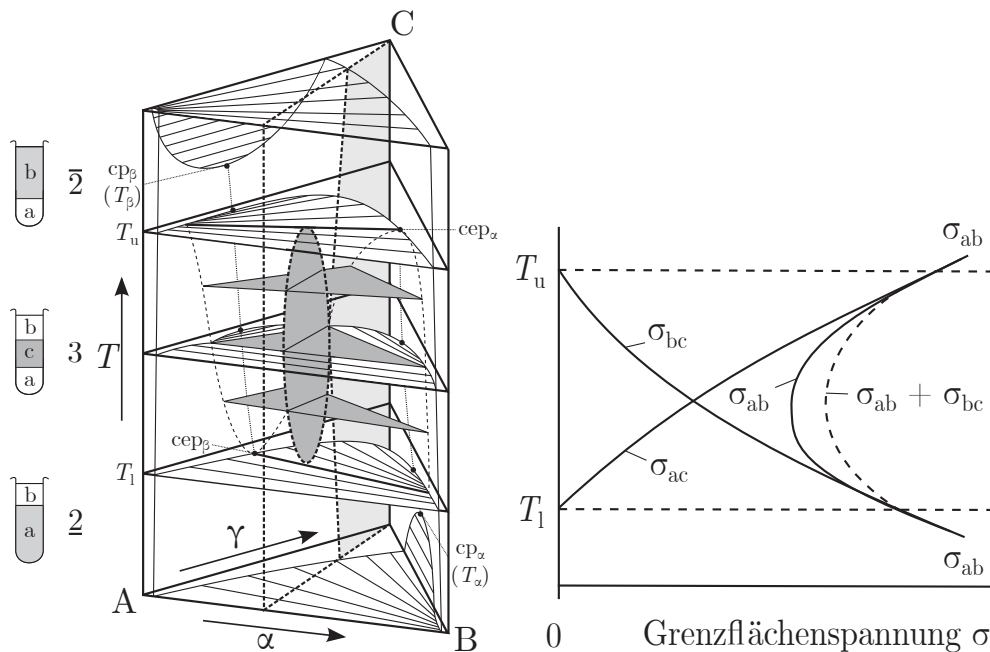


Abbildung 2.22: Zusammenhang zwischen dem Dreiphasengebiet und der Grenzflächenspannung σ der makroskopischen Phasen als Funktion der Temperatur T . Die Grenzflächenspannung σ_{ab} ist größer als die Summe von σ_{ac} und σ_{bc} . (Entnommen aus^[142,143,148] und modifiziert).

Bei Temperaturen unterhalb von T_l (bzw. oberhalb von T_u) tritt nur die Grenzflächenspannung σ_{ab} auf, da das Tensid sich in der polaren (bzw. apolaren) Phase befindet und sich eine makroskopische Grenzfläche in einer Wasser-in-Öl-Emulsion (bzw. Öl-in-Wasser-Emulsion) und der entsprechenden Exzessphase ausbildet. Im Temperaturbereich zwischen T_l und T_u bildet sich das Dreiphasengebiet aus, in dem die Grenzflächenspannung zwischen wasserreicher Phase a und tensidreicher Mittelphase c σ_{ac} (bzw. ölreicher Phase b und tensidreicher Mittelphase c σ_{bc}) auftreten. Bei der Temperatur T_l beginnt die Grenzflächenspannung σ_{ac} bei 0 und steigt stetig an bis T_u , während gleichzeitig die Grenzflächenspannung σ_{bc} von T_u aus kommend sinkt bis T_l ^[173].

Kahlweit et al. fand heraus, dass die *Antonow*-Regel (Gleichung (2.17)) für strukturierte Emulsionen nicht gilt.

$$\sigma_{ab} = \sigma_{ac} + \sigma_{bc} \quad (2.17)$$



Strey und *Sottmann* haben die Benetzung der Grenzfläche und somit auch die Gültigkeit *Antonow*-Regel temperaturabhängig untersucht (vgl. Abbildung 2.23).

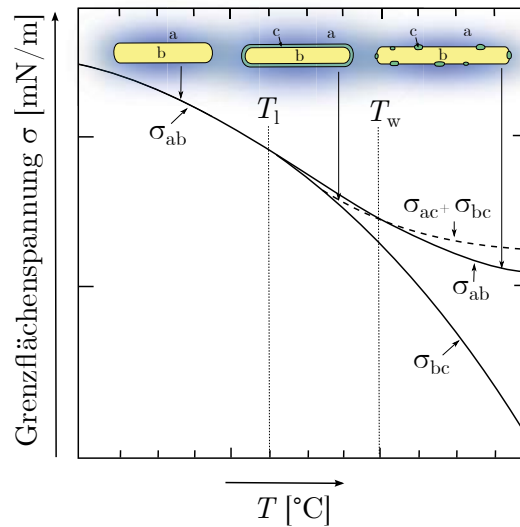


Abbildung 2.23: Verlauf der Grenzflächenspannung σ und der Benetzungszustände der Mikroemulsionsphase c in Abhängigkeit der Temperatur T . Für $T_1 < T \leq T_u$ ist $\sigma_{ab} \geq \sigma_{ac} + \sigma_{bc}$. Bei $T = T_w$ gilt die *Antonow*-Regel $\sigma_{ab} = \sigma_{ac} + \sigma_{bc}$. Bei Temperaturen von $T > T_u$ findet keine vollständige Benetzung der makroskopischen Grenzfläche zwischen a und b statt, so dass $\sigma_{ab} < \sigma_{ac} + \sigma_{bc}$ ist. (Nachgezeichnet von *A. Klemmer* aus^[143] und modifiziert.

Bei $T < T_1$ ist $\sigma_{ab} = \sigma_{bc}$. Mit Erreichen des kritischen Endpunktes teilt sich die Mikroemulsion in zwei Phasen, wobei im unmittelbaren Bereich des kritischen Endpunktes die Phase c die Phasen a und b noch immer mit einem vollständigen Film voneinander trennt. Im Bereich von $T_1 < T \leq T_w$ gilt:

$$\sigma_{ab} \geq \sigma_{ac} + \sigma_{bc} \quad (2.18)$$

Bei der Benetzungstemperatur T_w (engl.: wetting temperature) gilt die *Antonow*-Regel:

$$\sigma_{ab} = \sigma_{ac} + \sigma_{bc} \quad (2.19)$$

Steigt die Temperatur über T_w so gilt:

$$\sigma_{ab} < \sigma_{ac} + \sigma_{bc} \quad (2.20)$$

In diesem Fall liegt nur noch eine teilweise Benetzung vor.

2.6 Mehrkomponenten Systeme

Das Phasenverhalten einer Mikroemulsion kann nicht nur für ternäre Systeme des Typs hydrophile Phase A , hydrophobe Komponente B und amphiphile Komponente C untersucht werden, sondern auch für Systeme mit mehr als diesen drei Komponenten. Dabei können

den einzelnen Phasen weitere Komponenten zugesetzt werden. Der einfachste dieser Fälle ist das quaternäre System. Dies dient in der Regel dazu eine bezüglich ihres Einflusses auf das Phasenverhalten unbekannte Komponente in einem bekannten ternären System zu charakterisieren. Diese Co-Komponente wird im Falle eines Öls als Co-Öl und im Falle eines Tensids als Co-Tensid bezeichnet. Die Massenanteile werden mit β bzw. δ bezeichnet (vgl. Gleichung (2.10) und Gleichung (2.11)). Komponenten, die der polaren Phase zugesetzt werden, heißen Additive. Im Fall von Salzen und Alkoholen werden deren Massenanteile mit ψ und ϵ beschrieben (vgl. Gleichung (2.8) und Gleichung (2.9)). Das Phasenverhalten eines solchen quaternären Systems lässt sich vollständig in einem Phasentetraeder darstellen, wie er in Abbildung 2.24 links für ein Co-Tensid dargestellt ist.

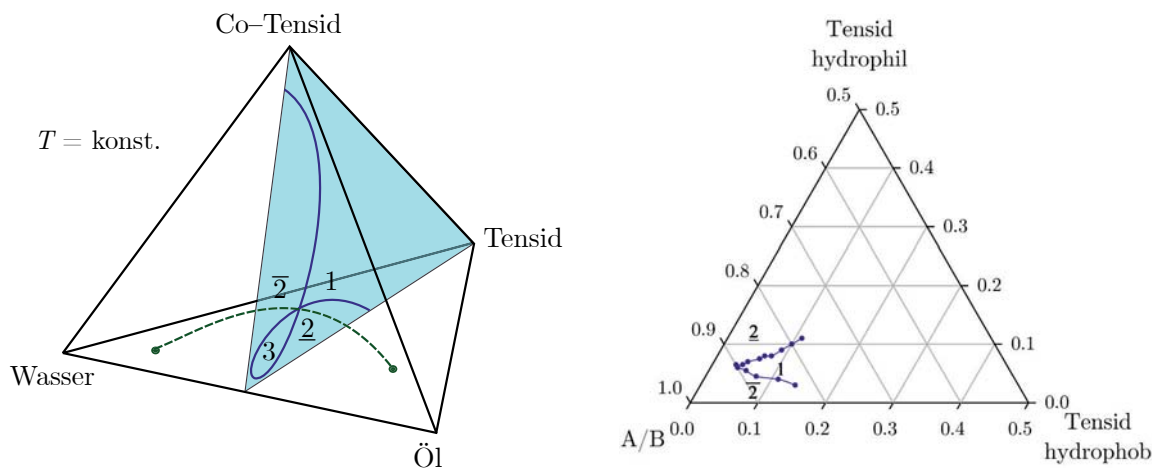


Abbildung 2.24: Links: Isothermer Schnitt bei konstantem Öl-zu-Wasser-Verhältnis α durch ein Phasentetraeder eines quaternären Systems mit den Komponenten Wasser, Öl, Tensid und Co-Tensid. Die grüne Linie zeigt den Verlauf der \bar{X} -Punkte bei einer α -Variation^[177,178]. **Rechts:** Schnitt durch ein pseudo-ternäres System bei konstanter Temperatur mit Wasser, Öl und zwei nichtionischen unterschiedlich hydrophilen Tensiden bei einem konstantem α .

Hierbei stellt das bekannte ternäre Systeme die Grundlage in Form eines Dreiecks und das Co-Tensid ist in als Spitze im Tetraeder eingezeichnet. Phasentetraeder werden wie auch Phasendreiecke immer bei einer konstanten Temperatur T und/oder konstantem Druck p dargestellt. Wie im *Gibbs*schen Phasenprisma lässt sich auch im Phasentetraeder ein T - γ -Schnitt bei konstantem α einzeichnen. Dieser kann ein zweidimensionales pseudoternäres System gezeichnet werden (vgl. Abbildung 2.24 rechts). In einem solchen Phasendreieck werden zwei der vier Komponenten in eine Ecke geschrieben, da ihr Verhältnis zu einander konstant ist. Das Phasendreieck wird ebenfalls bei konstanten Temperatur T und/oder konstantem Druck p betrachtet. Das Vermessen von Phasentetraeder bzw. von pseudoternären Phasendreiecken erfolgt, in dem eine Komponente zu den restlichen Komponenten titriert wird.

Analog zu quaternären Systemen bzw. deren pseudoternären Darstellungen können auch Systeme mit fünf oder mehr Komponenten dargestellt werden. Für das Phasentetraeder werden die Komponenten so gewählt, dass eine pseudoquaternäre Zusammensetzung entsteht und entsprechend erfolgt die Zusammensetzung um ein pseudoquintäres System darzustellen.



2.7 Nanoemulsionen

Nanoemulsionen sind Emulsionen, die Strukturgrößen von 1 bis 10 nm aufweisen, dadurch transparent erscheinen und somit vergleichbar sind mit Mikroemulsionen, im Gegensatz zu diesen jedoch nur kinetisch und nicht thermodynamisch stabil sind. In der Literatur werden Nanoemulsionen zudem anhand von ihrer Strukturgröße von anderen Emulsionsformen abgegrenzt, es gibt jedoch keine einheitliche Definition. Es werden Strukturgrößen von 20 bis 200 nm angegeben^[138,139,179–187], jedoch auch für trübe Nanoemulsionen Größen bis 500 nm^[138,180,182,183,185,188]. Zudem werden Nanoemulsionen in der Literatur auch als z.B. Miniemulsionen^[189–191], ultrafine emulsions^[192], unstable microemulsion^[193] oder submicrometer emulsion^[194] bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden unter dem Begriff Nanoemulsionen thermodynamisch instabile aber kinetisch stabile, optisch isotrope Mischungen aus mindestens drei Komponenten verstanden, die Strukturgrößen im Bereich von 1 bis 400 nm aufweisen.

Methoden zur Nanoemulsionsbildung

In der Literatur werden eine Reihe von Methoden genannt, mit deren Hilfe Nanoemulsionen ausgebildet werden können. Grundsätzlich wird hierbei zwischen Methoden mit hohem Energieeintrag (engl.: high energy methods) und Methoden mit niedrigem Energieeintrag (engl.: low energy methods) unterschieden. Bei den Hochenergiemethoden wird der Energieeintrag benötigt um feinstteilige Strukturen auszubilden und diese zu verteilen, um so eine kinetische Stabilität zu erreichen. Der benötigte Energieeintrag erfolgt über starke Scherkräfte in Form von Rühren. Die Niedrigenergiemethoden nutzen zur Erzeugung der Nanoemulsion sehr niedrige Grenzflächenspannungen aus, die die Ausbildung feinstteiliger Strukturen erlaubt. Das Verfahren der Niedrigenergiemethoden ist schematisch in Abbildung 2.25 abgebildet. Hierbei wird zwischen der Phase-Inversion-Temperature-Methode (PIT) und der Emulsion-Inversion-Point-Methode (EIP) unterschieden^[195]. Bei ersterer wird eine Emulsion vorgelegt und durch rapides Ändern der Temperatur ein Bereich der niedrigsten Grenzflächenspannung durchlaufen, so dass sich dabei die Nanoemulsion bildet. Bei der EIP-Methode wird ebenfalls eine Emulsion vorgelegt und dann die Zusammensetzung schlagartig verändert, was zur Bildung der Nanoemulsion führt.

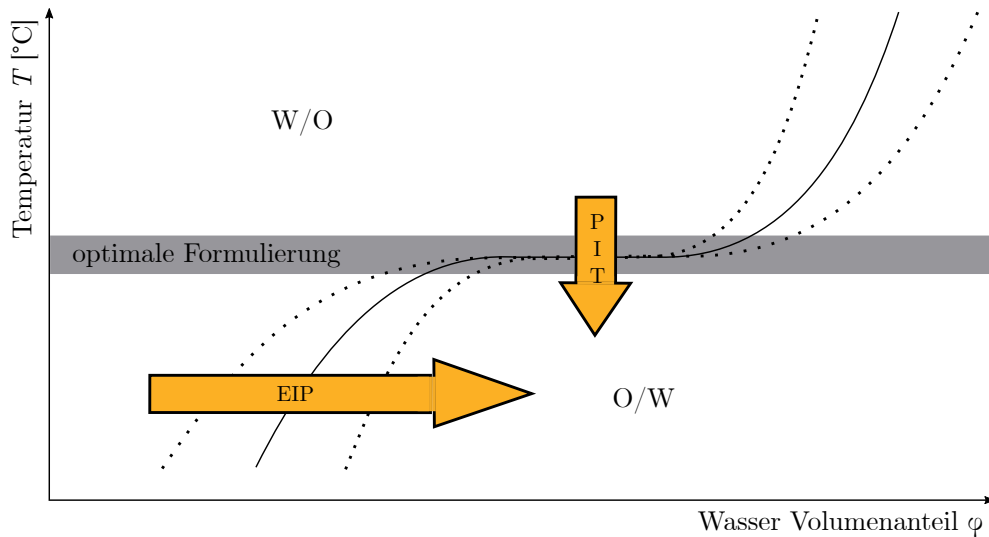


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung zur Erzeugung von Nanoemulsionen mit Hilfe der Niedrigenergiemethoden PIT (Phase Inversion Temperature) und EIP (Emulsion Inversion Point). Die beiden Methoden nutzen eine sehr niedrige Grenzflächenspannung zur Bildung von Strukturen im Nanometerbereich aus. Bei der PIT wird dies durch eine sprunghafte Temperaturänderung und bei der EIP durch eine spontane Änderung der Zusammensetzung erreicht. (entnommen aus^[195] und modifiziert).

Eine Variante der EIP-Methode ist das Verfahren, nachdem *Al-Sabagh*^[184] Nanoemulsion erzeugt. Bei dieser Variante wird keine Emulsion sondern nur tensidhaltiges Öl vorgelegt und dann schrittweise oder spontan unter Rühren Wasser zugegeben. Mit der Zugabe des Wassers bildet sich eine Emulsion, die dann weiter verdünnt wird. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 2.26 skizziert.

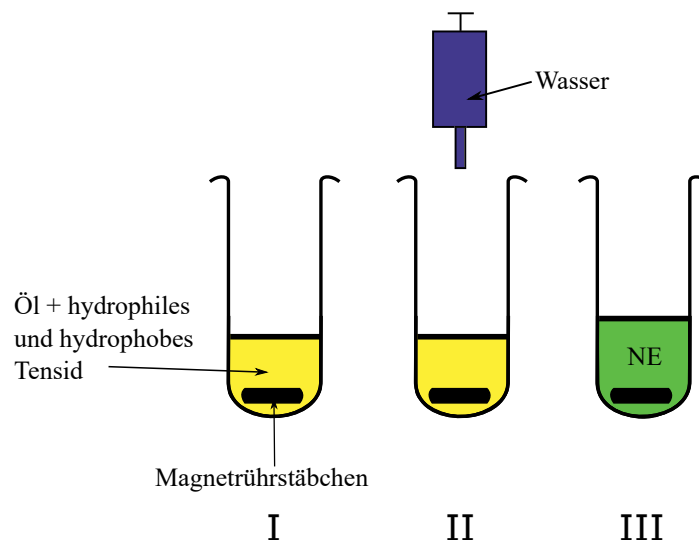


Abbildung 2.26: Erzeugen von Nanoemulsionen nach *Al-Sabagh*^[184]. Öl und Tenside werden zuerst vermischt, bis eine homogene Mischung entstanden ist. In diese wird unter konstantem Rühren Wasser mit einer konstanten Rate zugegeben.

Weitere Methoden werden im Ergebnisteil angesprochen.



2.8 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung ist eine Analytikmethode mit deren Hilfe man Informationen über die Größe und Dispersität von Partikel oder Domänen in einem kontinuierlichen Medium erhalten kann^[196]. Die Lichtstreuung basiert auf der Wechselwirkung von Streuzentren der Partikeln oder Strukturen im kontinuierlichem Medium mit einem oszillierenden elektromagnetischem Feld wie z.B. monochromatischem Licht (Laser), wobei das gestreute Licht bzgl. seiner Intensität winkel- und zeitabhängig gemessen wird. Bei der Streuung handelt es sich um *Rayleigh*-Streuung, also um eine elastische Streuung elektromagnetischer Wellen deren Durchmesser d klein im Verhältnis zur Wellenlänge λ des Lichts ist. In Abbildung 2.27 ist das Messprinzip als auch der Aufbau einer DLS-Anlage schematisch gezeigt.

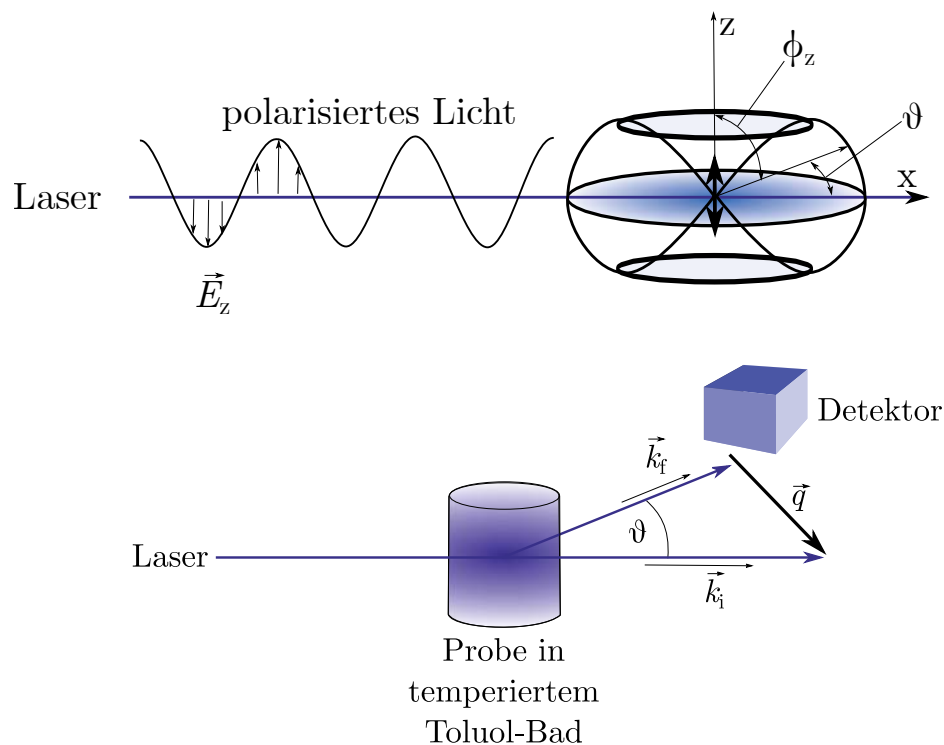


Abbildung 2.27: Links: Räumliche Verteilung des polarisierten Lichts der oszillierenden elektrischen Dipole mit Φ_z als Winkel zwischen der z-Achse und dem Detektor sowie θ als Streuwinkel (Entnommen aus^[197] und modifiziert von A. Klemmer). **Rechts:** Schematischer Aufbau einer DLS-Anlage und Darstellung des Streuvektors \vec{q} (Gezeichnet von A. Klemmer).

Der Streuvektor \vec{q} kann mit Hilfe der beiden Vektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f bestimmt werden, wobei \vec{k}_i der Vektor des einfallend und \vec{k}_f der Vektor des gestreuten Lichts ist.

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (2.21)$$

Der Streuvektor \vec{q} lässt sich auch über die Gleichung (2.22) berechnen

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.22)$$

Hierbei sind θ der Streuwinkel, n der Brechungsindex und λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts.

Die gemessene Intensität I des Streulichts fluktuiert über die Zeit, da die Streuzentren sich aufgrund der *Brownschen* Molekularbewegung bewegen^[198]. Dies führt dazu, dass die gestreuten elektromagnetischen Wellen sich durch konstruktive oder destruktive Interferenz in ihrer Intensität verändern. Zudem tritt durch den *Doppler*-Effekt noch eine weitere Intensitätsfluktuation auf. Die Intensität I fluktuiert mit der Zeit um den Mittelwert $\langle I \rangle$, der die Messgröße der statischen Lichtstreuung darstellt. In Abbildung 2.28 ist die Entstehung der zeitlichen Intensitätsfluktuation schematisch aufgezeigt^[199].

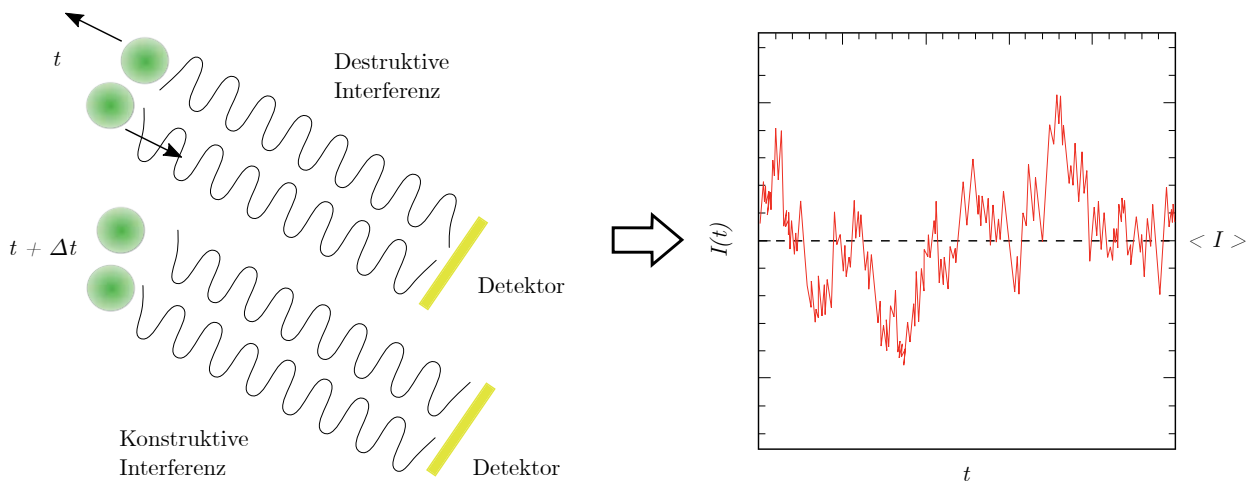


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung des Zustandekommens einer zeitabhängigen Streuintensität resultierend aus konstruktiven und destruktiven Interferenzen. Durch *Brownsche* Molekularbewegung erfolgt eine permanente Änderung der Abstände der Streuzentren, so dass eine zeitlich veränderliche Interferenz des Streulichts detektiert werden kann. Die Streuintensität schwankt dabei um den Mittelwert $\langle I \rangle$. (Entnommen aus^[198] und modifiziert).

Aus der zeitabhängigen Streuintensität können Informationen zur Form und Größe der streuenden Partikel und Strukturen erhalten werden. Die Fluktuationen werden durch eine Zeit–Autokorrelationsfunktion zweiten Grades beschrieben:

$$g_2(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \quad (2.23)$$

Hierbei ist $I(t)$ die Intensität des gestreuten Lichts nach der Zeit t und $I(t + \tau)$ die Intensität des gestreuten Lichts nach der Zeit $t + \tau$ mit $\tau = n\Delta t$ und der Anzahl n an diskreten Messintervallen.

Dividiert man die Gleichung (2.23) durch das mittlere Intensitätsquadrat $\langle I(t) \rangle^2$ ergibt sich die normierte Zeit–Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$.

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.24)$$



Da die Detektoren des Streulichts lediglich die Intensität bzgl. der Feldstärke und nicht der Zeit ermitteln, muss die Zeit-Autokorrelationsfunktion in eine Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion überführt werden. Dies erfolgt mit der *Siegert-Gleichung*^[199]:

$$g_2(\tau) = 1 + \beta [g_1(q, t)]^2 \quad (2.25)$$

Hierbei ist β eine Gerätekonstante, die vereinfacht als eins angenommen werden kann. Somit folgt für die Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion^[199]:

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t) \cdot E(t + \tau) \rangle}{\langle E(t) E^*(t) \rangle^2} \quad (2.26)$$

Im Falle von monodisperser Systeme vereinfacht sich die Gleichung zu einer e-Funktion:

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (2.27)$$

Γ ist die inverse Relaxationszeit die über Gleichung (2.28) mit dem Diffusionskoeffizienten D verbunden ist. Gleichung (2.28) wird auch als *Landau-Placzek-Beziehung* bezeichnet^[200,201].

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (2.28)$$

q ist der Streuvektor (vgl. Gleichung (2.22)).

Mit Hilfe des Diffusionskoeffizient D kann für sphärische Strukturen der hydrodynamische Radius R_h mit Hilfe der *Stokes-Einstein-Beziehung* berechnet werden^[199,202].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (2.29)$$

Dabei ist k_B die *Boltzmann-Konstante*, T die Temperatur und η die Viskosität des umgebenden Mediums.

Zur Bestimmung von R_h kann Γ gegen q^2 aufgetragen werden, so dass aus Gleichung (2.28) der Diffusionskoeffizient D als Steigung folgt und somit auch der hydrodynamische Radius.

2.9 Stopped-Flow

In einer Stopped-Flow Apparatur kann die Bildungsdauer, die Stabilität und die Zerfallsdauer von Gemischen aus mindestens zwei Komponenten bestimmt werden. Dazu wird das Gemisch im zu untersuchenden Verhältnis aus den einzelnen Komponenten gemischt und in einer Küvette von einem Laser durchstrahlt, wobei das durch die Probe transmittierte Licht von einer Photodiode gemessen wird. Das Funktionsprinzip ist schematisch in Abbildung 2.29 gezeigt^[203].

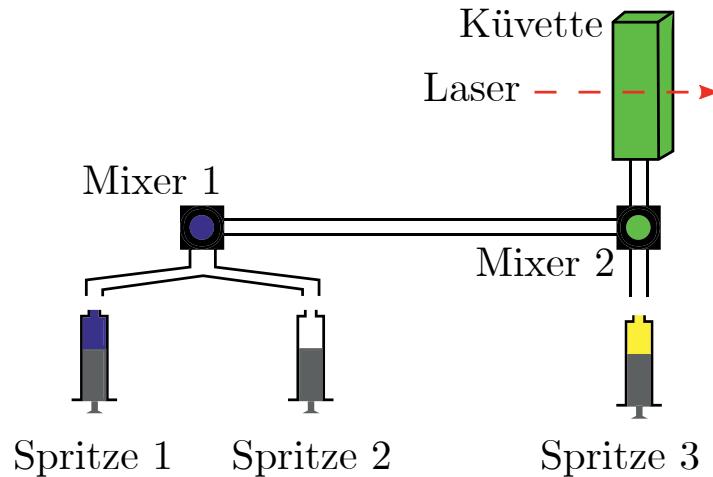


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Stopped-Flow Messung. Zuerst werden die beiden Komponenten aus den Spritzen 1 und 2 in einem Mixer gemischt, bevor sie mit der dritten Komponente in einem zweiten Mixer vermisch werden. Dieses Gemisch wird dann in einer Küvette von einem Laser durchstrahlt und die Transmission gemessen. (Entnommen aus^[203] und modifiziert).

In den drei Spritzen werden die einzelnen Komponenten vorgelegt. Die Komponenten aus den Spritzen 1 und 2 werden zuerst in einem Mixer vermisch, bevor sie zusammen mit Komponente 3 in einem zweiten Mixer vermisch werden. Aus dem zweiten Mixer wird das Endgemisch in die Küvette geleitet. Bedingt durch den Transportweg vom Mixer zur Küvette weist die Stopped-Flow Apparatur eine Totzeit t_{tot} auf.

2.10 Kraftstoffe

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Aspekte von fossilen als auch synthetischen und biologischen Kraftstoffen beschrieben.

Unter Kraftstoffen versteht man ein Vielkomponentengemisch von Kohlenwasserstoffen, überwiegend Alicyclen aber auch Aromaten, mit Additiven, das in der Regel bei Raumtemperatur flüssig ist und dessen chemisch gebundene Energie in einer Kraft-Wärme-Maschine (Motor) durch Verbrennung nutzbar gemacht wird^[204,205]. Kraftstoffe unterscheiden sich durch verschiedene Zusammensetzungen, je nach Herstellungsverfahren und werden dann dem jeweiligen Anwendungsbereich angepasst^[206]. Die meisten Kraftstoffe entstammen fossilen Quellen, im allgemeinen Erdöl, und werden durch Raffination gewonnen^[207,208]. Die bedeutendsten fossilen flüssigen Kraftstoffe sind Kerosin, Otto- und Dieselmotorkraftstoff sowie leichtes Heizöl^[209]. Bei Kerosin handelt es sich um Turbinenkraftstoff^[210], bei Ottokraftstoff um ein Gemisch welches in Ottomotoren genutzt werden kann und Dieselmotorkraftstoff wird in Dieselmotoren eingesetzt^[211]. Zudem gibt es noch gasförmige Kraftstoffe wie Autogas^[212,213] und Flüssigerdgas, die, zum Teil im verflüssigten Zustand, in Motoren genutzt werden. Neben fossilen Quellen können oben genannte Kraftstoffe auch aus regenerativen Quellen gewonnen werden, z.B. Biodiesel, um fossile Kraftstoffe zu ergänzen oder vollständig zu ersetzen^[207,208].



2.10.1 Dieselkraftstoff

Dieselmkraftstoff ist nach *Rudolf Diesel*^[214] benannt, dem Erfinder des Dieselmotors, und wird in solchen eingesetzt. Fossiler Diesel wird vorwiegend als eine Fraktion aus Erdöl gewonnen (Rohdiesel) und ist ein Gemisch aus überwiegend Aliphaten sowie Aromaten. Durch die Zusammensetzung von vor allem langkettigen Alkanen liegt der Siedebereich von Diesel ca. zwischen 190 und 390 °C^[215,216]. Dadurch bildet Diesel bei Standardbedingungen kein entzündbares Gemisch im Gegensatz z.B. zu Ottokraftstoffen. Zur groben Einordnung im Vergleich zu reinen Kohlenwasserstoffen entspricht Diesel *n*-Decan. Dem Rohdiesel werden Additive zugesetzt um den Anforderungen von Normen gerecht zu werden. In Deutschland ist dies die DIN EN 590^[217]. In Tabelle 2.1 sind die Spezifikationen und Eigenschaften für Dieselmkraftstoff aufgelistet^[217].

Tabelle 2.1: Spezifikationen für Dieselmkraftstoff nach DIN EN 590^[217].

Eigenschaft	Mindestwert	Höchstwert
Cetanindex	46.0	
Cetanzahl	51.0	
Dichte bei 15 °C	820 kg/m ³	
polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe(PAK)		11% (m/m)
Schwefelgehalt		10.0 ppm
Flammpunkt	>55 °C	
Koksrückstand (von 10% Destillationsrückstand)		30% (m/m)
Aschegehalt		0.01% (m/m)
Wassergehalt		200 mg/kg
Gesamtverschmutzung		24 mg/kg
Oxidationsbeständigkeit		25 g/m ³
Schmierfähigkeit bei 60 °C		460 µm
Viskosität bei 40 °C	2.0 mm ² /s	4.50 mm ² /s
Destillat bei 250 °C, 350 °C	85% (V/V)	<65% (V/V)
Fettsäuremethylester-Anteil (Biodiesel)		7%
Filtrierbarkeit		zeitabhängig

Eine entscheidende Größe bei Dieselmkraftstoffen ist die Cetanzahl (CZ). Sie gibt an, dass ein Kraftstoff sich bei der Verbrennung genauso verhält wie ein Gemisch aus *n*-Hexadecan (Cetan) und 1-Methylnaphthalin. Die CZ ist ein Maß für die Zündwilligkeit eines Dieselmkraftstoffs^[34]. Sie beeinflusst den Zündverzug und den Verbrennungsvorgang, wobei eine hohe Cetanzahl bessere Verbrennungen ermöglicht^[34,36]. Sie ist von der Zusammensetzung des Kraftstoffs abhängig. In Abbildung 2.30 ist die Cetanzahl für verschiedene Stoffklassen aufgezeigt^[36].

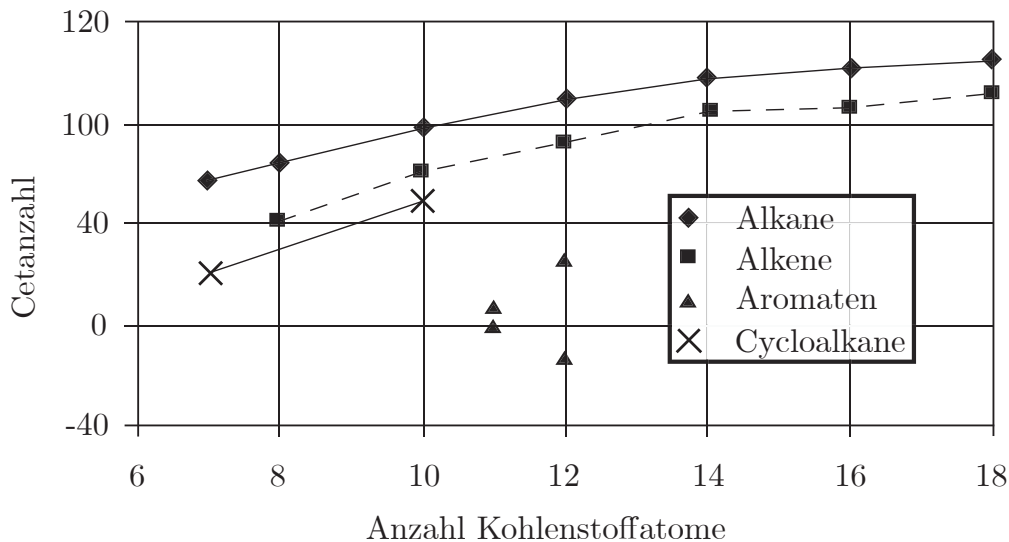


Abbildung 2.30: Cetanzahlen verschiedener Stoffklassen als Funktion der Kohlenstoffatomanzahl. Je höher die Anzahl an Kohlenstoffatomen ist, desto höher ist auch die Cetanzahl. (Entnommen aus^[36] und modifiziert).

2.10.2 Grüne Alternativen zum Dieselkraftstoff

Neben fossilem Dieselkraftstoff gibt es noch Dieseleratzkraftstoffe, die aus zum Teil regenerativen Quellen hergestellt werden können. Hierbei handelt es sich um Biokraftstoffe der ersten und zweiten Generation sowie um die XtL-Kraftstoffe CtL, GtL und PtL. Zudem gibt es eine Reihe weiterer Biokraftstoffe, die allerdings nur von untergeordneter Bedeutung sind. Unter Biokraftstoffen der ersten Generation versteht man Bioethanol, Biodiesel und Pflanzenölkraftstoff^[218–220]. Der Bioethanol wird durch Vergärung von Biomasse und Destillation gewonnen, Biodiesel wird durch Umesterung pflanzlicher als auch tierischer Öl sowie Fette hergestellt und bei Pflanzenölkraftstoff handelt es sich um aus Pflanzen gewonnen Öle. Biokraftstoffe der zweiten Generation sind Bioethanol auf Cellulose-Basis, auch als Lignocellulose-Ethanol bezeichnet^[218–220], Bioerdgas (Biomethan) und BtL-Kraftstoff. Lignocellulose-Ethanol ist identisch mit Bioethanol, wird allerdings nur aus Cellulose gewonnen. Bioerdgas ist Methan, welches durch Aufreinigung von Biogas gewonnen wird.

Der Begriff XtL setzt sich zusammen aus „X“ und „tL“, wobei „tL“ für „to liquid“ steht und das „X“ als Variable für die Quelle, die verflüssigt werden soll. Hierbei ist bei BtL Biomasse (engl.: Biomass) die Ausgangsresource, bei CtL Kohle (engl.: Coal), bei GtL Erdgas (engl.: Gas)^[221] und bei PtL elektrischer Strom (Power)^[78,222]. Zwar unterscheiden sich die einzelnen XtL-Verfahren, aber allen ist gemeinsam, dass das jeweilige Edukt in Synthesegas umgewandelt wird und dann in der *Fischer-Tropsch*-Synthese mit anschließender Aufarbeitung zu flüssigen Kraftstoffen umgesetzt werden^[223].

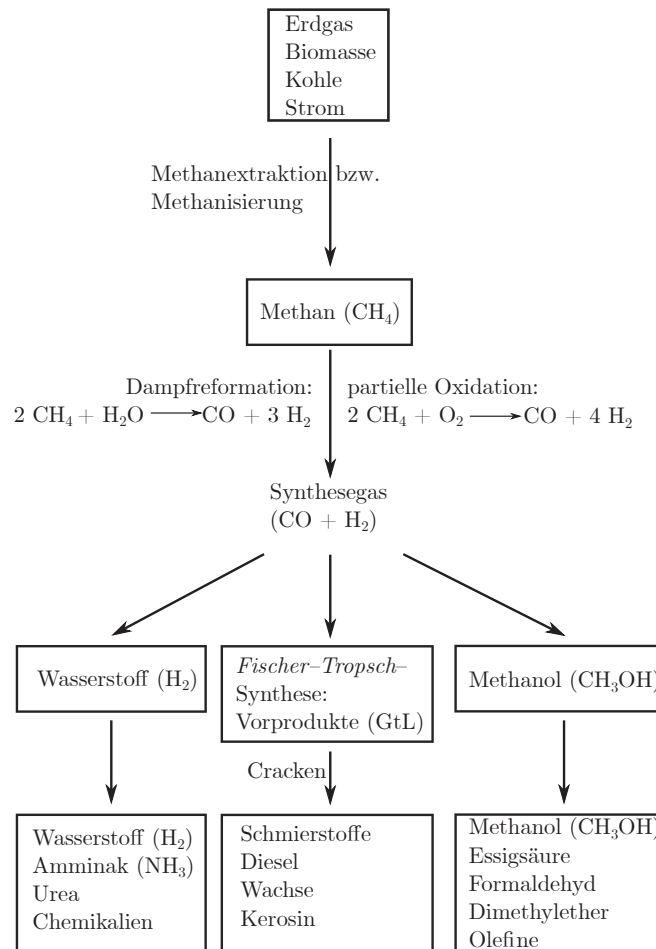
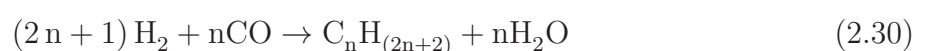


Abbildung 2.31: Schematischer Syntheseweg von XtL-Kraftstoffen. Als Ausgangsmaterialien können Erdgas, Biomasse, Kohle und Strom dienen, aus denen Methan gewonnen wird. Dieses wird in Synthesegas umgewandelt, welches hauptsächlich aus CO und H₂ besteht. Das Synthesegas kann als Edukt für die *Fischer-Tropsch*-Synthese dienen um so langkettige Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Diese können durch konventionelles Cracken in verschiedene Kraftstoffe zerlegt werden. (Entnommen aus^[224] und modifiziert).

In Abbildung 2.31 ist schematisch der Syntheseweg von XtL-Kraftstoffen beschrieben^[224]. Je nach Ausgangsmaterial wird Methan synthetisiert (Biomasse, Kohle und Strom) oder extrahiert (Erdgas). Dieses wird durch die Prozesse der Dampfreformation und der partiellen Oxidation zu einem Gasgemisch bestehend aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, dem Synthesegas, umgesetzt^[221,224–226]. Dieses wird anschließend aufgereinigt und kann verschieden eingesetzt werden, um unterschiedliche Produkte zu erhalten. Aus dem Synthesegas kann der Wasserstoff extrahiert werden, oder das CO und der Wasserstoff (bzw. das Methan) werden zur Synthese von Methanol genutzt. Zur Herstellung von Kraftstoffen wird das Synthesegas als Edukt für die *Fischer-Tropsch*-Synthese genutzt^[223,224], welche langkettige Alkane liefert. Dieses wachsartige Produkt kann durch konventionelles Cracken in Kraftstoffe zerlegt werden^[223,224]. Allgemein lässt sich der Syntheseprozess der *Fischer-Tropsch*-Synthese durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben^[221]:





Im Falle von Erdgas als Ausgangsmaterial entsteht GtL. Dieses unterscheidet sich in einigen wichtigen Aspekten von fossilem Dieselkraftstoff. Gtl ist nahezu frei von Schwefel, Aromaten und ungesättigten Verbindungen^[215,227]. Zudem ist die Cetanzahl mit bis zu 30 Einheiten deutlich höher als bei fossilem Diesel und auch der massenbezogene Energiegehalt ist höher^[215,227]. Hingegen ist die Dichte geringer und erfüllt nicht den Mindestwert von 820 kg/cm^3 der EN 590^[215,227]. In Tabelle 2.2 sind einige wichtige Parameter, die typisch für GtL sind, aufgelistet^[215].

Tabelle 2.2: Spezifikationen für GtL^[215].

Eigenschaft	Mindestwert	Höchstwert
Cetanzahl	70	
Dichte bei 15 °C	770 kg/m^3	
Gesamtaromatengehalt		0.5% (m/m)
polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff(PAK)		0.1% (m/m)
Gesamtolefingehalt		0.1% (m/m)
Schwefelgehalt		3.0 mg/kg
Flammpunkt	$>68 \text{ °C}$	
Aschegehalt		0.01% (m/m)
Viskosität bei 40 °C	$2.0 \text{ mm}^2/\text{s}$	$4.50 \text{ mm}^2/\text{s}$
Destillat bei 250 °C		$<65\% \text{ (V/V)}$
Destillat bei 350 °C	$85\% \text{ (V/V)}$	
95%(V/V)–Rückstand		360 °C
Filtrierbarkeit		$-9 \text{ °C}; -20 \text{ °C}$ Winterware

2.11 Innermotorische Verbrennung im Dieselmotor

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Aspekte des Dieselmotors in Bezug auf diese Arbeit beschrieben, insbesondere die allgemeine Funktionsweise eines Dieselmotors, die thermodynamischen Hintergründe, der Kraftstoffverbrennungsvorgang sowie die Bildung von Schadstoffen und deren Nachbehandlung.

Der Dieselmotor ist ein Hubkolbenmotor und setzt die chemische Energie des Kraftstoffs durch eine Verbrennung mit Sauerstoff in Wärme und Kraft um, wobei die nutzbar gemachte Kraft dem Antrieb dient. Bei diesem Prozess entstehen jedoch als Verbrennungsrückstände Schadstoffe wie CO , CO_2 , NO_x und Ruß. Der Dieselmotor arbeitet nach einem 4-Takt-Prinzip, wobei die Verbrennung des Kraftstoffs nicht durch Fremdzündung wie in einem Ottomotor sondern durch Verdichtung des Kraftstoff-Luft-Gemischs durch einen Kolben erfolgt. Dazu wird erst Luft in den Brennraum befördert und verdichtet und erst danach der Kraftstoff



dazu gespritzt. Ein Dieselmotor arbeitet daher immer mit einem Überschuss an Luft im Verhältnis zum Kraftstoff. Die vier Takte werden in Ansaugen (1. Takt), Verdichten (2. Takt), Expandieren (3. Takt) und Auslassen (4. Takt) unterschieden. Die Vorgänge während der Takte lassen sich thermodynamisch als Kreisprozesse erklären.

2.11.1 Kreisprozesse

Nicolas Carnot^[228] hat 1824 den heute nach ihm benannten *Carnotschen*–Kreisprozess veröffentlicht. Dieser Kreisprozess beschreibt theoretisch eine reversible Kraft–Wärme–Maschine, die vier verschiedene Takte durchläuft und danach wieder erneut beginnt^[36,229]. Die thermodynamischen Vorgänge des *Carnotschen* Kreisprozesses sind in Abbildung 2.32 als Diagramme beschrieben^[36].

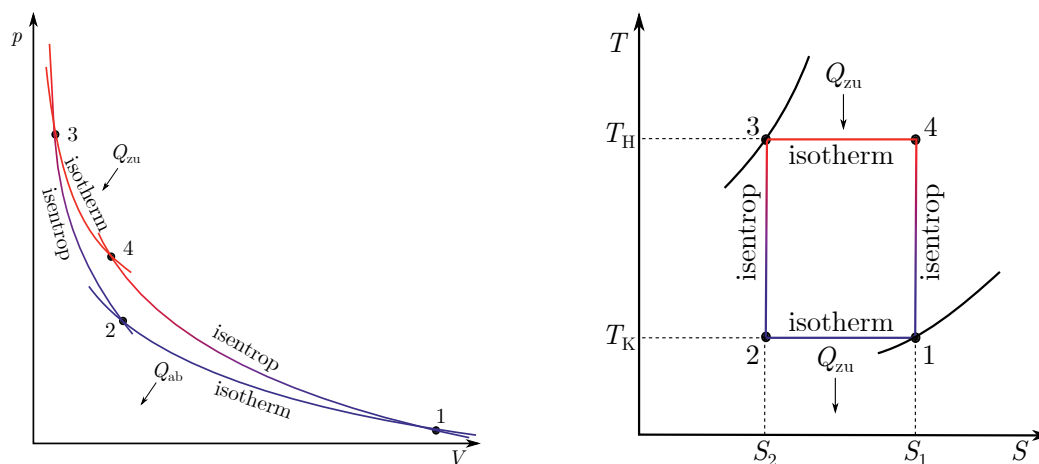


Abbildung 2.32: Links: *Carnotscher* Kreisprozess dargestellt in einem p – V –Diagramm. Der Kreisprozess ist in vier Punkt unterteilt, die abwechselnd durch eine isothermen bzw. isentropen Teilprozess mit einander in Verbindung stehen. **Rechts:** *Carnotscher* Kreisprozess dargestellt als T – S –Diagramm. Der Kreisprozess kann links- als auch rechtsherum ablaufen und ist durch die vier Parameter S_1 und S_2 sowie durch T_K und T_H gekennzeichnet. (Entnommen aus^[36] und modifiziert)

Das linke Diagramm in Abbildung 2.32 beschreibt die Veränderung des Drucks p und des Volumens V , dass sich durch Bewegung des Kolbens ergibt. Der *Carnotsche* Kreisprozess besteht aus jeweils zwei sich abwechselnden isothermen (1→2 und 3→4) und isentropen (2→3 und 4→1) Zustandsänderungen. Das rechte Diagramm beschreibt die Vorgänge als Funktion der Temperatur T und der Entropie S , wobei mit T_K bzw. T_H die tiefste bzw. höchste Temperatur des Prozesses erreicht wird. Mit diesen lassen sich auch der Wirkungsgrad berechnen^[36,229]:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad (2.31)$$

Der *Carnotsche* Kreisprozess ist nur ein theoretisches Konstrukt und kann von keiner realen Maschine erreicht werden. Somit ist der Wirkungsgrad η_C der höchstmögliche theoretische Wirkungsgrad für die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie und umgekehrt.

Um reale Maschinen wie den Dieselmotor beschreiben zu können dienen Vergleichsprozesse. Der Dieselmotor lässt sich mit dem Diesel–Kreisprozess als Vergleich beschrieben, einem Gleichdruckprozess. Die thermodynamischen Aspekte des Gleichdruckprozesses sind in Abbildung 2.33 dargestellt^[148].

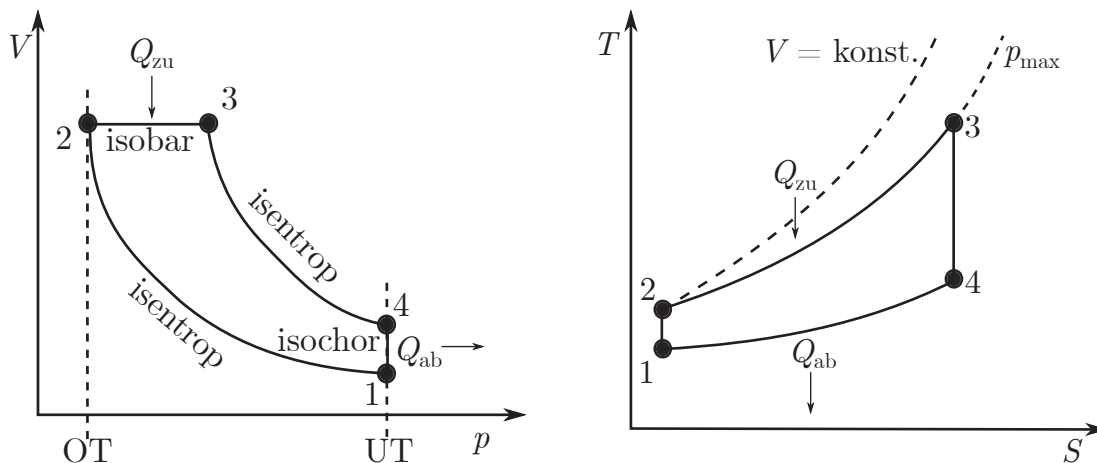


Abbildung 2.33: Links: Gleichdruck–Kreisprozess dargestellt in einem p – V –Diagramm. Der Kreisprozess ist in vier Punkte unterteilt, die durch zwei isentrope Teilprozesse mit einander verbunden sind, wobei zwischen diesen ein isobarer bzw. isochorer Teilprozess ist. Das Volumen wird durch den oberen (OT) als auch den unteren Totpunkt (UT) begrenzt. **Rechts:** Gleichdruckkreisprozess dargestellt als T – S –Diagramm. Der Kreisprozess kann links- als auch rechtsherum ablaufen. (Entnommen aus^[36] und modifiziert).

Im Vergleich zum *Carnotschen* Kreisprozess weist der Gleichdruckprozess andere Teilprozesse auf. Zu Beginn (Punkt 1) erfolgt vom unteren Totpunkt (UT) des Kolbens eine isentrope Kompression bis zum oberen Totpunkt (OT)(Punkt 2). An diese Kompression schließt sich eine isobarer Wärmezufuhr mit Zunahme des Volumens an (Punkt 3), weswegen der Prozess Gleichdruckprozess heißt. Darauf folgt eine isentrope Expansion bei der der Druck sinkt und das Volumen weiter zunimmt (Punkt 4). Zuletzt folgt eine isochore Wärmeabfuhr und der Kreisprozess beginnt erneut (Punkt 1)^[36,229].

Der Gleichdruckprozess beschreibt die Vorgänge besser als der *Carnotsche*–Kreisprozess, basiert aber auf Annahmen die in der Realität nicht zutreffen. So kann der Teilprozess der isobaren Wärmezufuhr nicht stattfinden, da der Druck bei einer Verbrennung immer ansteigt, weil der Kolben sich nicht schnell genug bewegen kann. Zudem ist eine isochore Wärmeübertragung in der Realität nicht möglich. Um diese Abweichungen im Kreisprozess zu berücksichtigen dient der *Seiliger*–Kreisprozess. Dieser Prozess gliedert sich in fünf Teilprozesse und ist in Abbildung 2.34 gezeigt^[36].

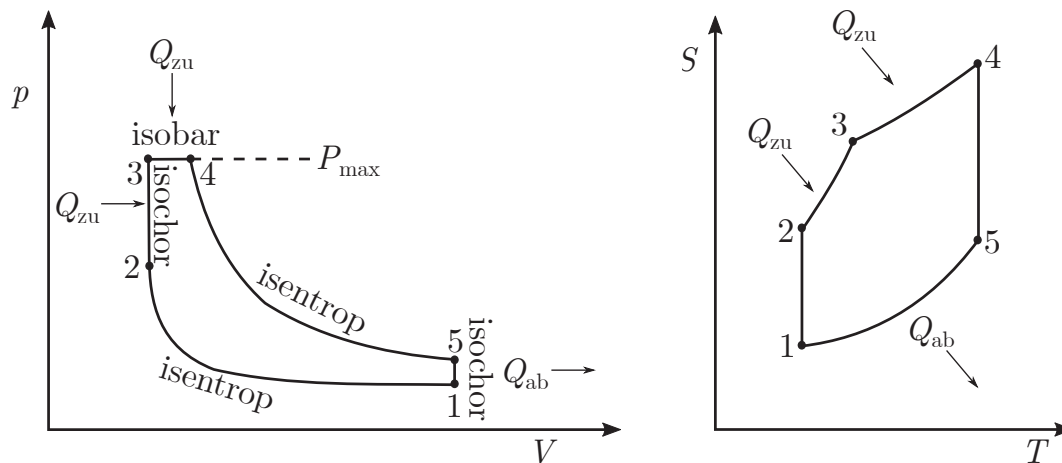


Abbildung 2.34: Links: *Seiliger*-Kreisprozess dargestellt in einem p - V -Diagramm. Der Kreisprozess ist in fünf Punkte unterteilt. Auf eine isentropen Teilprozesse folgen ein isochorer und dann ein isobarer Teilprozess. Nach einem erneuten isentropen Teilprozess schließt sich der Kreisprozess mit einem isochoren Teilprozess wieder. **Rechts:** *Seiliger*-Kreisprozess dargestellt als T - S -Diagramm. Der Kreisprozess kann links- als auch rechtsherum ablaufen. (Entnommen aus^[36] und modifiziert).

Wie der Gleichdruckprozess beginnt der *Seiliger*-Kreisprozess mit einer isentropen Kompression (Punkt 1), an die sich dann aber eine isochore Wärmezufuhr anschließt (Punkt 2) und erst dann folgt die isobare Wärmezufuhr (Punkt 3). Analog zum Gleichdruckprozess folgt die isentrope Expansion (Punkt 4) und zuletzt die isochore Wärmeabfuhr. Der *Seiliger*-Prozess beschreibt die Vorgänge von Kraft-Wärme-Maschinen realitätsnah und kann auch dazu genutzt werden die Vorgänge eines Ottomotors zu beschreiben^[36,229].

2.11.2 Verbrennungsluftverhältnis

Das Verbrennungsluftverhältnis, auch Luft-Kraftstoff-Verhältnis oder auch Luftzahl genannt, wird mit λ beschrieben^[34,36,229]. Es ergibt sich aus der Masse der für die Verbrennung zur Verfügung stehenden Luftmasse m_{Luft} dividiert durch die für eine vollständige Verbrennung nötige stöchiometrische Luftmasse $m_{\text{Luft,St}}$ ^[35,229].

$$\lambda = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft,St}}} \quad (2.32)$$

Die stöchiometrische Luftmasse $m_{\text{Luft,St}}$ ist das Produkt aus dem stöchiometrischen Luftbedarf L_{St} und der Masse an Kraftstoff m_{k} ^[229].

$$m_{\text{Luft,St}} = L_{\text{St}} \cdot m_{\text{k}} \quad (2.33)$$

Somit folgt für λ :

$$\lambda = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft,St}}} = \frac{m_{\text{Luft}}}{L_{\text{St}} \cdot m_{\text{k}}} \quad (2.34)$$

Dieselmotoren werden mit einem $\lambda > 1$ betrieben. Werte für λ kleiner eins werden als fette Gemische und Werte über eins als magere Gemische bezeichnet^[36]. Das Verbrennungsluftverhältnis λ beeinflusst stark die bei der Verbrennung entstehenden Emissionen^[230,231] (Vgl. Abbildung 2.35).

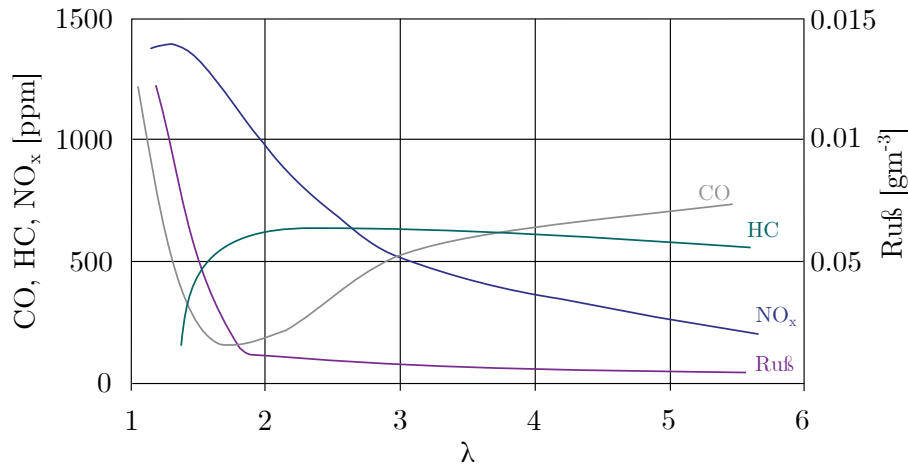


Abbildung 2.35: Einfluss der Luftzahl λ auf die Schadstoffentwicklung in einem Dieselmotor. Mit Zunahme des Luftmassenverhältnisses sinken die Ruß- und NO_x-Emissionen ab, während die HC-Emissionen erst stark ansteigen und dann nahezu konstant bleiben. Die CO-Emissionen zeigen bei $\lambda \approx 1.60$ einen Tiefpunkt und steigen dann mit zunehmender Luftzahl an. (Entnommen aus und modifiziert^[230]).

Anhand von Abbildung 2.35 lässt sich erkennen, dass die Emissionen für Ruß und NO_x mit steigendem λ geringer werden. Die HC-Emissionen steigen bis zu einem λ von ca. zwei stark an und sinken danach leicht. Die CO-Emissionen sinken bis zu einem λ von ca. 1.60 stark ab und steigen dann wieder an.

2.11.3 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad beschreibt allgemein das Verhältnis nutzbar gemachter zu eingesetzter Energie. Für Dieselmotoren ist damit das Verhältnis aus nutzbarer Arbeitsleistung zu chemisch gebundener Energie im Kraftstoff gemeint. Da es neben thermodynamischen Aspekten (vgl. Unterabschnitt 2.11.1) in einem realen Motor immer zu Verlusten durch z.B. Reibung kommt, ist der Wirkungsgrad immer kleiner 1 und kann als theoretische Obergrenze nur den *Carnot*-Wirkungsgrad η_C erreichen^[36,229].

$$\eta_C = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad (2.35)$$

Für Motoren wird allgemein der effektive Wirkungsgrad η_e angegeben, dem Quotienten aus Motorleistung P_e und der im Kraftstoff enthaltene Energie E_K ^[232,233].

$$\eta_e = \frac{P_e}{E_K} \quad (2.36)$$

P_e lässt sich mit Gleichung (2.37) berechnen^[233]:



$$P_e = M \cdot \omega \quad (2.37)$$

mit

$$\omega = 2\pi n \quad (2.38)$$

Hierbei ist M das Drehmoment, n die Drehzahl und ω die Winkelgeschwindigkeit.

Die im Kraftstoff enthaltene Energie E_K ergibt sich aus dem Heizwert H_i (früher auch als unterer Heizwert H_u) und dem Kraftstoffvolumenstrom \dot{m}_K nach Gleichung (2.39)^[232]:

$$E_k = \dot{m}_K \cdot H_i \quad (2.39)$$

Für den Wirkungsgrad η_e folgt somit:

$$\eta_e = \frac{P_e}{E_K} = \frac{M \cdot \omega}{\dot{m}_K \cdot H_i} = \frac{M \cdot 2\pi n}{\dot{m}_K \cdot H_i} \quad (2.40)$$

2.11.4 Heiz- und Brennwert

Der Brennwert H_s (früher oberer Heizwert H_o) ist die gesamte in einem Kraftstoff vorhandene chemisch gebundenen Energie, entspricht also der Standardverbrennungsenthalpie^[35]. Der Heizwert H_i (früher unterer Heizwert H_u) beschreibt die bei der Verbrennung nutzbare Wärmeenergie bezogen auf die im Kraftstoff enthaltene chemisch gebundene Energie, bei der das bei der Verbrennung entstehende Wasser nicht kondensiert. Der Heizwert H_i entspricht der Standardverbrennungsenthalpie abzüglich der Verdampfungsenthalpie des Wassers^[35,229]. Der Heizwert kann anhand der Zusammensetzung eines Stoffes abgeschätzt werden. *Dulong* hat dafür erstmals eine Formel veröffentlicht, die von *Boie*^[234] modifiziert wurde:

$$H_i = 34.8C + 93.9H + 6.3N + 10.5S - 10.8O - 2.44H_2O \text{ [kJ/kg]} \quad (2.41)$$

Dabei sind C, H, N, O und H₂O die Massenanteile der Elemente bzw. des Wassers der Zusammensetzung des zu verbrennenden Stoffs.

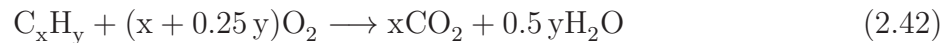
2.11.5 Gemischbildung und Einspritzung

Die Gemischbildung von Kraftstoff mit Luft sowie die Einspritzung in den Brennraum hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verbrennung. Dieselmotoren arbeiten mit einer inneren Gemischbildung, d.h. Kraftstoff und Luft werden im Brennraum gemischt^[230]. Aktuelle Dieselmotoren nutzen eine elektronisch gesteuerte Direkteinspritzung, d.h. die Einspritzung erfolgt in einen geschlossenen Brennraum, mit einem Commonrail-System (CR)^[34,36,230]. Bei dem Commonrail-System handelt es sich um ein Hochdruckspeichersystem mit Drücken von ca. 2000 bar für den Kraftstoff, aus diesem dann per Einspritzdüse die eigentliche Einspritzung in den Brennraum erfolgt^[34,36,230]. Hierbei ist entscheidend, wie der eingespritzte Kraftstoffstrahl sich im Brennraum verteilt, wie groß die Kraftstofftröpfchen sind, wieviel des Kraftstoffs

im Brennraum verdampft, ob sich ein Aerosol bildet und wie weit die Einspritzung in den Brennraum erfolgt.

2.11.6 Verbrennungsprozesse und Schadstoffreduktion

Der in den Brennraum eingespritzte Kraftstoff verbrennt allgemein nach der Reaktionsgleichung^[36]:



Theoretisch entsteht im Idealfall als Verbrennungsprodukt nur CO_2 und H_2O . In der Realität entstehen jedoch neben CO_2 und Wasser, den beiden Hauptverbrennungsprodukten, auch noch Ruß, Stickoxide NO_x , unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK sowie Kohlenstoffmonoxid. Dies resultiert daraus, dass die Verbrennung aus unterschiedlichen Gründen nicht vollständig abläuft, weil z.B. lokal für die Verbrennung nicht genug Sauerstoff zur Verfügung steht oder die Verbrennungstemperaturen zu niedrig ist, einzelne Kraftstoffmoleküle gar nicht verbrannt werden oder sich nach der Verbrennung aus nur teilweise verbrannten Kohlenwasserstoffen neu bilden.

Grundsätzlich verläuft die Oxidation der Kohlenwasserstoffe radikalisch ab, wie in Abbildung 2.36 schematisch gezeigt^[37]. Zu Beginn werden die CH-Bindungen langkettige Kohlenwasserstoffe durch die Radikale $\text{O}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ gespalten. Das entstehende Alkylradikal reagiert weiter mit Sauerstoff zu einem Alken und einem um das Alken verkürzte Alkylradikal. Dieser Abbauprozess setzt sich fort bis sich Ethyl- und Methylradikale gebildet haben. Diese können wieder mit weiteren Kohlenwasserstoffen reagieren oder rekombinieren. Auf diese Weise können unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen.

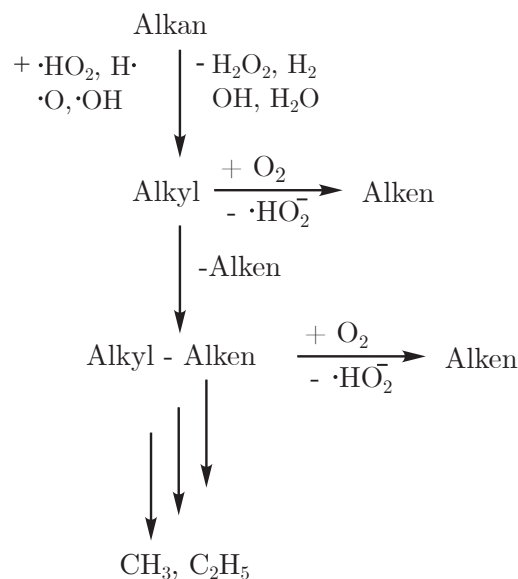


Abbildung 2.36: Schematischer Reaktionsmechanismus der Radikalpyrolyse von langkettigen Kohlenwasserstoffen. (Entnommen aus^[37] und modifiziert.)



Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)

Kohlenwasserstoffemissionen sind das Resultat unverbrannter Kraftstoffmoleküle. Die unvollständig ablaufende Verbrennung hat verschiedene Ursachen. Die Verbrennung kann durch lokalen Sauerstoffmangel nicht ablaufen oder eine Verbrennung wird an den im Verhältnis zum Gasraum kalten Zylinderwänden gelöscht. Ebenfalls kann die Reaktionsgeschwindigkeit temperaturbedingt zu niedrig sein, so dass bereits der Auslasstakt beginnt, obwohl die Verbrennung noch nicht vollständig erfolgt ist^[36,230]. Insgesamt bestehen die HC-Emissionen aus nicht verbrannten Kraftstoffmolekülen und durch Rekombination bei der Verbrennung neu entstandenen Kohlenwasserstoffen.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Durch die unvollständige Verbrennung können sich durch Reaktion kurzkettiger Kohlenwasserstoffen wie CH und CH₂ mit C₂H₂ zu C₃H₃ durch radikalische Reaktionen und Ringschlussreaktionen cyclische Aromaten bilden. Der Bildungsvorgang ist schematisch in Abbildung 2.37 gezeigt^[37].

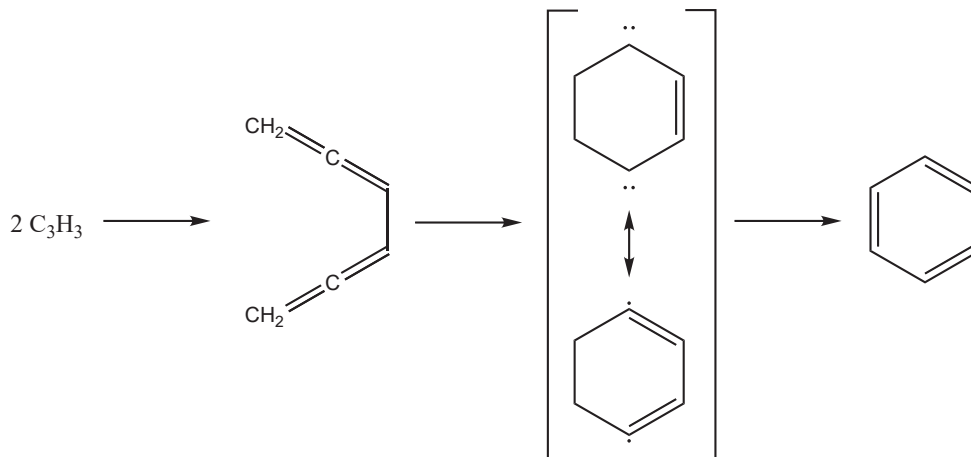


Abbildung 2.37: Schematischer Reaktionsmechanismus zur Bildung von cyclischen Kohlenwasserstoffen. (Entnommen aus^[37] und modifiziert).

Hierbei reagiert das C₂H₂ mit einem Phenylradikal zu einem Styrolradikal. Dieses reagiert mit einem weiteren C₂H₂ zu einem Naphthalin. Dieses kann durch weitere Addition von C₂H₂ zu größeren Ringstrukturen wachsen.

Ruß

Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe können sich auch zu größeren Strukturen agglomerieren, dem Ruß. In Abbildung 2.38 ist schematische die Bildung agglomerierten Rußes gezeigt^[37].

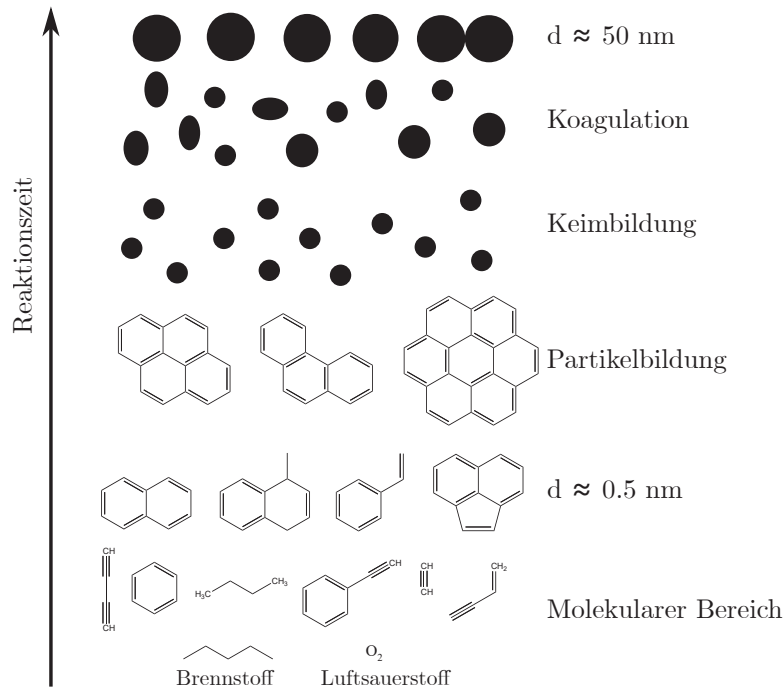


Abbildung 2.38: Schematischer Reaktionsmechanismus zur Bildung von Ruß bei der Verbrennung. (Entnommen aus^[37] und modifiziert).

Ausgehend von kleinen Kohlenwasserstoffmolekülen und teilweise aromatischen Verbindungen reagieren diese zu größeren cyclischen Verbindungen im Bereich von 0.50 nm Größe. An diese lagern sich weitere Kohlenwasserstoffe an, so dass größere cyclische Partikel entstehen. Ein Teil dieser dient zusammen mit anorganischen Partikeln als Keim, an den sich weitere Kohlenwasserstoffe anlagern und durch Koagulation bilden sich schließlich Rußpartikel mit einer Größenordnung von 50 nm^[37].

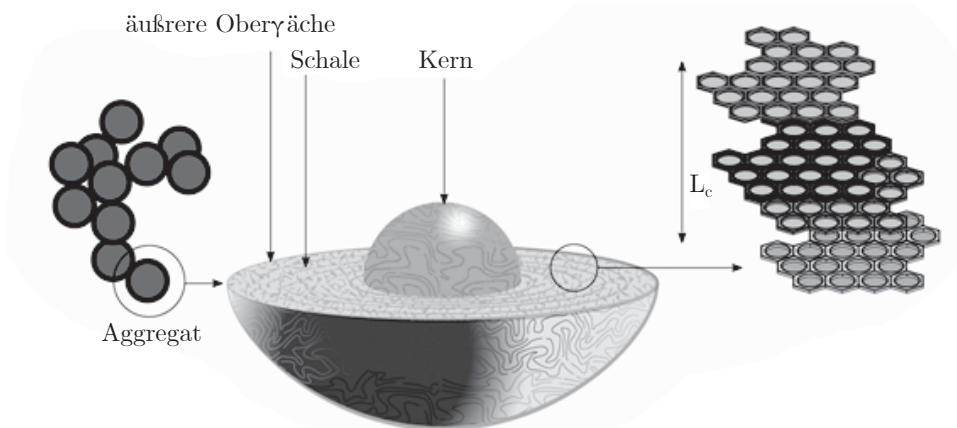


Abbildung 2.39: Schematischer Aufbau eines Rußpartikels. Im inneren befindet sich feine anorganische Partikel sowie Schichten aus Kohlenwasserstoffen. Darum befinden sich planare Graphenschichten, auf denen wiederum unverbrannte Kohlenwasserstoffe und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe angelagert sind^[235–237]. (Entnommen aus^[237] und modifiziert).

Pahalagedara et al.^[237] haben die Struktur eines Rußpartikels untersucht und gezeigt, dass sich um einen Kern aus Kohlenwasserstoffen und anorganischen Bestandteilen planare Gra-



phenschichten anordnen, auf denen sich unverbrannte Kohlenwasserstoffe und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe befinden (vgl. Abbildung 2.39)^[235,236].

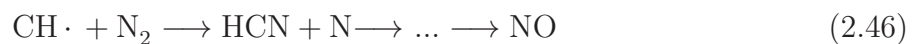
Stickoxide (NO_x)

Während der Verbrennung von Kraftstoffen entstehen auch Stickoxidemissionen (NO_x). Für deren Bildung gibt es drei Möglichkeiten, das thermische NO_x oder *Zeldovich*-NO_x, das Brennstoff-NO_x und das prompte NO_x. Thermisches NO_x entsteht thermisch durch die Reaktion des Luftstickstoffs mit Luftsauerstoff, das Brennstoff-NO_x aus der Reaktion von im Brennstoff vorhandenen Stickstoff mit Luftsauerstoff und das prompte NO_x bildet sich durch die Reaktion von CH-Radikalen^[88]. Das Brennstoff-NO_x ist bei der Dieselerverbrennung nicht relevant, da Diesel effektiv keinen Stickstoff enthält^[230]. Somit werden die NO_x-Emissionen nur vom thermischen und prompten NO_x gebildet, wobei der überwiegende Teil durch das thermische NO_x entsteht^[34,230]. *Zeldovich*^[88] hat für dessen Bildung folgende zwei Teilreaktionen formuliert, die von *Lavoie*^[238] um eine Reaktion erweitert wurden:



Diese Reaktionen erfordern eine sehr hohe Aktivierungsenergie für die Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung in der ersten Teilreaktion, weswegen die Reaktionen nur bei hohen Temperaturen und Drücken ablaufen.

Das prompte NO_x entsteht aus der Reaktion von CH-Radikalen und Stickstoff zu Blausäure, die dann über mehrere Teilschritte zu Stickstoffmonoxid oxidiert wird^[88,239]:



Kohlenstoffmonoxid (CO)

Kohlenstoffmonoxid entsteht während der Verbrennung durch nicht vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei lokalem Sauerstoffmangel^[36]. Eine weitere Quelle für CO ist das *Boudouard*-Gleichgewicht. Dieses ist nach *Octave Boudouard* benannt und beschreibt die Reaktion von CO₂ mit Kohlenstoff^[240].



Die Reaktion ist bei Standardbedingung endotherm, weswegen nur bei hohen Temperaturen genug Energie zur Verfügung steht um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben^[240].

2.11.7 Maßnahmen zur Schadstoffreduktion

Die bei der Verbrennung von Kraftstoffen entstehenden Abgasemissionen können durch eine Reihe von Methoden reduziert werden. Hierbei wird unterschieden in Maßnahmen, die während der Verbrennung stattfinden, um die Entwicklung von Schadstoffe ganz oder teilweise zu reduzieren, sogenannten innermotorische Maßnahmen und außermotorischen Maßnahmen, die verhindern, dass bereits entstandene Schadstoffe in die Umwelt gelangen. Ein Überblick über die potentiellen Möglichkeiten gibt Abbildung 2.40^[230].

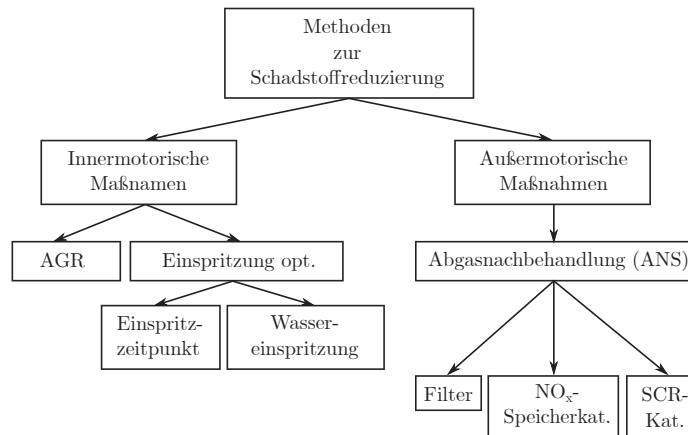


Abbildung 2.40: Bei den Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung wird zwischen inner- und außermotorischen Maßnahmen unterschieden. Zu den innermotorischen Maßnahmen gehören die Abgasrückführung (AGR) und die Einspritzoptimierung, zu den Außermotorischen diverse Abgasnachbehandlungssysteme (ANS). (Entnommen aus^[230] und modifiziert).

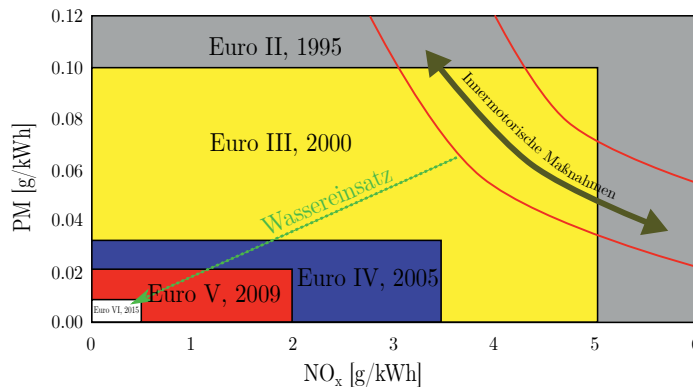


Abbildung 2.41: Einfluss innermotorischer Maßnahmen sowie des Einsatz wasserhaltiger Kraftstoffe auf den Ruß–NO_x–Tade–Off in Bezug auf die Euro–Normen. Mit innermotorischen Maßnahmen ist es möglich den Ruß oder den NO_x–Ausstoß zu senken, aber nicht beide Schadstoffe parallel^[34,35,230,241]. Der innermotorische Wassereinsatz ermöglicht die gleichzeitige Reduktion beider Schadstoffe (grüner Pfeil)^[230]. (Entnommen aus^[241] und modifiziert).

Ein bedeutendes Problem bei der Schadstoffreduktion ist der Ruß–NO_x–Trade–Off. Darunter versteht man, dass innermotorische Maßnahmen, die die NO_x–Emissionen reduzieren zu einem Anstieg der Ruß–Emissionen führen und umgekehrt^[34,35,230,241]. Die Ursache liegt darin, dass NO_x bei der innermotorischen Verbrennung durch thermisches NO_x gebildet wird und



wofür hohe Temperaturen nötig sind (vgl. Unterabschnitt 5.1.4). Daher zielen innermotorische Maßnahmen auf ein Absenken der Verbrennungstemperaturen ab. Bei niedrigeren Verbrennungstemperaturen erfolgt allerdings die Verbrennung unvollständig und es entsteht mehr Ruß. In Abbildung 2.41 ist der Ruß- NO_x -Trade-Off dargestellt^[241].

Innermotorische Maßnahmen

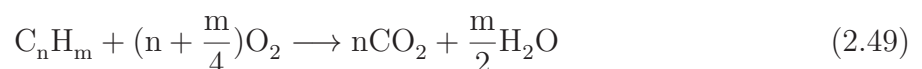
Zu den innermotorischen Maßnahmen gehören die Abgasrückführung (AGR) und die Optimierung der Einspritzung. Die Abgasrückführung wird eingesetzt um die NO_x -Emissionen zu reduzieren. Hierfür wird ein Teil des Abgases wieder mit der Frischluft in Brennraum zurückgeführt. Das zurückgeführte Abgas enthält viel CO_2 und Wasser, die im Vergleich zu Luft eine höhere Wärmekapazität aufweisen, wodurch die Verbrennungstemperatur nicht so hoch ist wie bei Verbrennungen ohne AGR. Zudem verdünnt die AGR den Sauerstoffgehalt im Brennraum, so dass mehr Gesamtgemisch an Luft und Abgas im Brennraum aufgeheizt werden muss für die gleiche Menge Kraftstoff, was eine niedrigere Verbrennungstemperatur zur Folge hat. Nachteilig an der niedrigeren Verbrennungstemperatur ist, dass die Oxidation der Kohlenwasserstoff nur unvollständig abläuft und sich vermehrt HC und Ruß bilden^[34,36,230]. Die Optimierung der Einspritzung ist die Wahl des Einspritzzeitpunktes. Der Einspritzzeitpunkt hat ebenfalls einen Einfluss auf NO_x -Emissionen, da ein später Einspritzzeitpunkt die Verbrennungszeit reduziert und somit hohe Verbrennungstemperaturen nicht lange vorherrschen. Allerdings führt die verkürzte Verbrennungsdauer zu einer unvollständigeren Verbrennung und entsprechend steigen die HC und vor allem die Rußemissionen^[34,36,230].

Abgasnachbehandlungssysteme (ANS)

Zu den außermotorischen Maßnahmen gehören Abgasnachbehandlungssysteme wie der Oxidationskatalysator (Oxi.-Kat.), der NO_x -Speicherkatalysator, der Dieselpartikelfilter (DPF) und die selektive katalytische Reduktion^[230].

Oxidationskatalysator (Oxi.-Kat.)

Der Oxidationskatalysator dient dazu unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid nach der innermotorischen Verbrennung zu oxidieren. Da Dieselmotoren mit einem $\lambda > 1$ betrieben werden steht im Abgas für die Oxidation genug Sauerstoff zur Verfügung. Der Oxi.-Kat. besteht aus einer Trägersubstanz mit möglichst großer Oberfläche, auf die katalytisch wirkende Materialien wie Platin oder Palladium aufgebracht sind, die die Aktivierungsenergie zur Oxidation der Schadstoffe senken. Folgende Reaktion laufen im Oxi.-Kat. ab^[35,36,230]:



NO_x-Speicherkatalysator

Der NO_x-Speicherkatalysator ermöglicht es die Stickoxidemissionen zu reduzieren. Hierzu werden die Stickoxide zuerst in einer Katalysatorschicht, dem Washcoat, chemisch gebunden angelagert und anschließend periodisch in den Abgasstrom abgegeben und zu Stickstoff reduziert. Die Anlagerung im Washcoat erfolgt im normalen Betriebszustand bei λ -Werten > 1 . Das NO_x reagiert dabei mit dem Katalysator, z.B. Barium zu Bariumnitrat, so dass die Stickoxide nicht mehr mit dem Abgasstrom in die Umwelt gelangen. Wenn der Speicherkatalysator gefüllt ist wird durch kurzzeitige Einspritzung von Kraftstoff der λ -Wert unter eins gesenkt, so dass die Stickoxide wieder ins Abgas gelangen und der Katalysator regeneriert wird. Im Abgasstrom reagieren die NO_x mit dem bei der mageren Verbrennung entstandenen HC- und CO-Emissionen. Diese reduzieren die Stickoxide zu elementarem Stickstoff^[36,230].

Dieselpartikelfilter (DPF)

Der Dieselpartikelfilter (DPF) filtert größere Partikel aus dem Abgasstrom, vor allem Ruß. Der Filter besteht aus porösen Keramiken, durch die das Abgas geleitet wird, wobei die Partikel aufgefangen werden. Dadurch erhöht sich mit der Zeit der Gegendruck im Abgasstrom. Ab einem gewissen Gegenstrom setzt die Regeneration des Partikelfilters ein. Dabei werden der Ruß und unverbrannte Kohlenwasserstoff zu CO₂ und Wasser oxidiert^[36,230].

Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Die Selektive katalytische Reduktion (SCR) ist ein kontinuierliches Verfahren, dass die Stickoxide im Abgas durch eine Komproportionierung mit Ammoniak (NH₃) reduziert, wobei die Reaktion des Ammoniak mit NO_x hoch selektiv ist. In den NO_x-haltigen Abgasstrom wird eine wässrige Harnstofflösung eingespritzt, die aufgrund der hohen Temperaturen zu Ammoniak und CO₂ zerfällt. Das so gebildete Ammoniak reagiert mit den Stickoxiden zu elementarem Stickstoff und Wasser. Die Bildung des Ammoniak aus dem Harnstoff^[36,230,242] und die Komproportionierung laufen nach folgenden Reaktionen ab^[36]:



3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden alle Mess- und Untersuchungsmethoden, die im Zuge dieser Arbeit Anwendung fanden, vorgestellt. Hierbei handelt es sich um die Untersuchungen des Phasenverhaltens von Emulsionen, Stopped-Flow-Messungen, dynamische Lichtstreuungsmessungen, Dichtemessungen, Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, sowie Rollenprüfstands- und Abgasuntersuchungen beim TÜV. Darüber hinaus werden die im Testfahrzeug vorgenommenen Modifikationen beschrieben. Zuletzt befindet sich im Abschnitt 3.8 eine Auflistung aller verwendeten Chemikalien.

3.1 Untersuchung des Phasenverhaltens

Alle Untersuchungen des Phasenverhaltens wurden nach dem Aufbau wie in Abbildung 3.1 dargestellt durchgeführt.

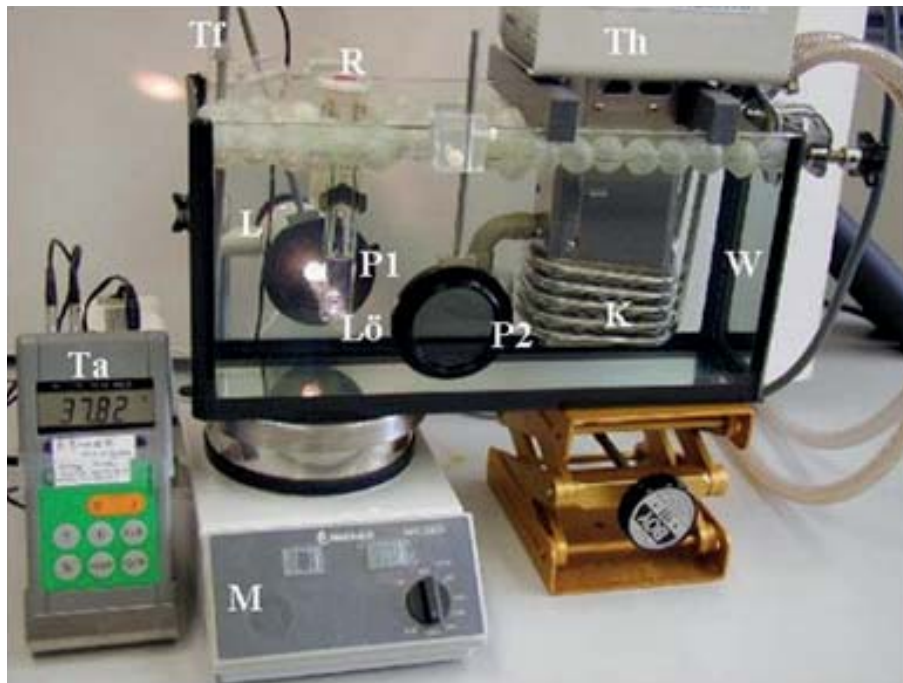


Abbildung 3.1: Messaufbau zur Bestimmung des Phasenverhaltens. Hierbei sind: Reagenzglas (R) mit Wasser-Öl-Tensid-Mischung (Lö) im Wasserbecken (W) mit Einhängethermostat (Th) und Kühlwindung (K). Die Mischung kann mit einer Mikroskopierlampe (L) beleuchtet und mit Hilfe eines Magnettrührers (M) gerührt werden. Die Temperatur wird mit dem Temperaturfühler (Tf) gemessen und auf der Temperaturanzeige (Ta) angezeigt. Zur Untersuchung von Mesophasen kann mit den Polarisatoren (P1) und (P2) die Anisotropie betrachtet werden.

Zur Vermessung des Phasenverhaltens wurden die Proben in einem transparenten Probenröhrchen mit Magnetrührstab angesetzt und im Wasserbecken bei Raumdruck untersucht. Das Einwiegen der Komponenten fand an einer Waage der Firma Sartorius (Model: BL 150S) mit einer Genauigkeit von 0.001 g statt. Es wurde grundsätzlich immer in der Reihenfolge Tenside, Öl und zuletzt Wasser eingewogen. Bei Bedarf wurden die Proben vor der Messung erwärmt um eine vollständige Durchmischung zu erreichen. Das Becken für die Messungen konnte mit Hilfe eine Thermostats der Firma Haake (Modell: DC30) temperiert werden, wobei die Genauigkeit des Thermostats bei $\pm 0.1^\circ\text{C}$ lag. Die Kühlung des Beckens erfolgte mit Hilfe von Leitungswasser, bzw. mit einem Kryostat der Firma Lauda (Modell: RE320) für Messungen in Temperaturbereichen von -3 bis -13°C . Die Bestimmung der tatsächlichen Wassertemperatur erfolgte mit einem Digitalthermometer mit Temperaturfühler der Firma Greisinger (Modell GMH 3710) mit einer Genauigkeit $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Die Proben wurden mit einem Magnetrührstäbchen und einem Magnetrührer der Firma Heidolph (Model: MR 3001K) mit einer maximalen Geschwindigkeit von 1250 U/min während der Messung bei Bedarf durchmischt. Die mögliche Anisotropie der Proben wurde mittels zwei Polarisatoren und einer Lampe beobachtet. Die exakte Temperaturbestimmung der Phasengrenze erfolgte durch Messung des Phasenübergangs vom Mehr- in das Einphasengebiet bei ausgeschaltetem Rührer. Der Phasenzustand wurde optisch oder bei Bedarf mit einem Laser bestimmt, nachdem sich in der Probe das thermische Gleichgewicht eingestellt hatte.

Die Vermessung *Gibbsscher* Phasendreiecke erfolgte analog zur bisher beschriebenen Bestimmung des Phasenverhaltens, nur das zum einen bei konstanter Temperatur gemessen wurde und zum anderen zu einer Mischung aus drei Komponenten eine vierte titriert wurde. Eintretende Änderungen des Phasenzustands durch die durch Titration verursachte Änderung der Zusammensetzung wurde ebenfalls optisch bzw. bei Bedarf mit einem Laser bestimmt.

3.2 Dichtemessung



Abbildung 3.2: Verwendeter Dichteschwinger zur Bestimmung der Dichte.



Die Dichte wurde in einem Temperaturbereich von 15 bis 65 °C mit Hilfe eines PC-gesteuerten Dichteschwingers (siehe Abbildung 3.2) jeweils mehrfach vermessen und gemittelt. Die Messtemperatur wurde mit Hilfe eines Kryostats der Firma Haake (Model: F6) eingestellt, wobei die Genauigkeit ± 0.1 °C betrug. Alle Bestimmungen der Dichte wurden in einem Dichteschwinger der Firma Heraeus/Paar (Model: DMA 601W) durchgeführt.

3.3 Dynamische Lichtstreuung

Alle Messungen zur Bestimmung der Struktur, Strukturgröße und Alterung von Emulsionen wurden in einer DLS-Anlage wie in Abbildung 3.3 durchgeführt.

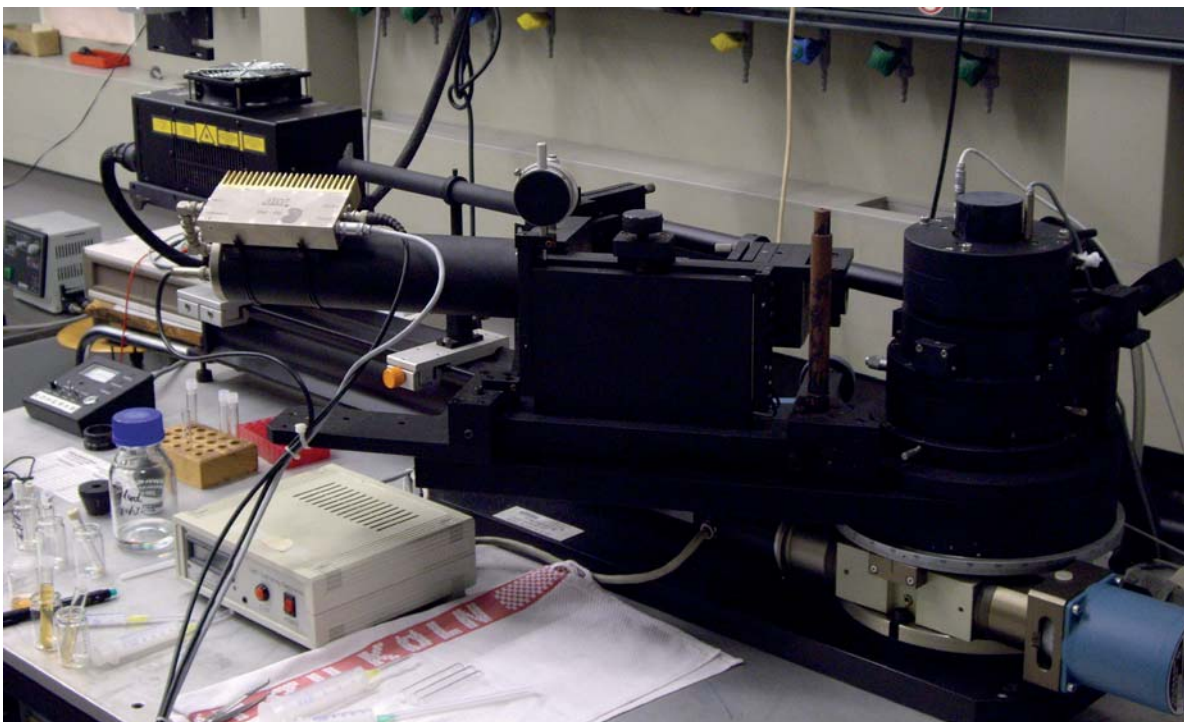


Abbildung 3.3: Verwendeter Aufbau der dynamischen Lichtstreuung. Hierbei ist links der Laser und rechts der Probenhalter, sowie in einem Winkel von 150° der Detektor.

Die DLS-Messungen fanden in einem auf 18 °C temperiertem Raum statt. Um Proben bei verschiedenen Temperaturen untersuchen zu können wurde die Probenpräparation in einem Becken (siehe Abbildung 3.1) statt. Die präparierte Probe wurde in die vortemperierte DLS-Anlage in den Probenhalter gestellt und dieser abgedeckt. Der Laser der Firma KOHERAS (Model: 151LGS) hatte eine Wellenlänge $\lambda = 488$ nm und konnte in einem Leistungsbereich bis 100 mW variabel eingestellt werden. Die Probe befand sich in einem temperierbarer Toluol-Bad. Die Temperierung erfolgt mit einem Kryostat der Firma Lauda (Model: Edition 2000). Die Detektion des gestreuten Laserlichts erfolgte mit einem Photomultiplier der Firma Thorn EMI Elektron Tubes, der auf einem schwenkbaren Goniometer der Firma ALV montiert war. Gemessen wurde in einem Winkelbereich von 30 bis 150°. Die gesamte Steuerung der Anlage als auch die Auswertung der Daten erfolgte computergestützt mit CONTIN.

3.4 Stopped-Flow-Messungen

Alle Messungen zur Bildungs- und Zerfallskinetik wurden in einer Stopped-Flow-Anlage wie in Abbildung 3.4 durchgeführt.

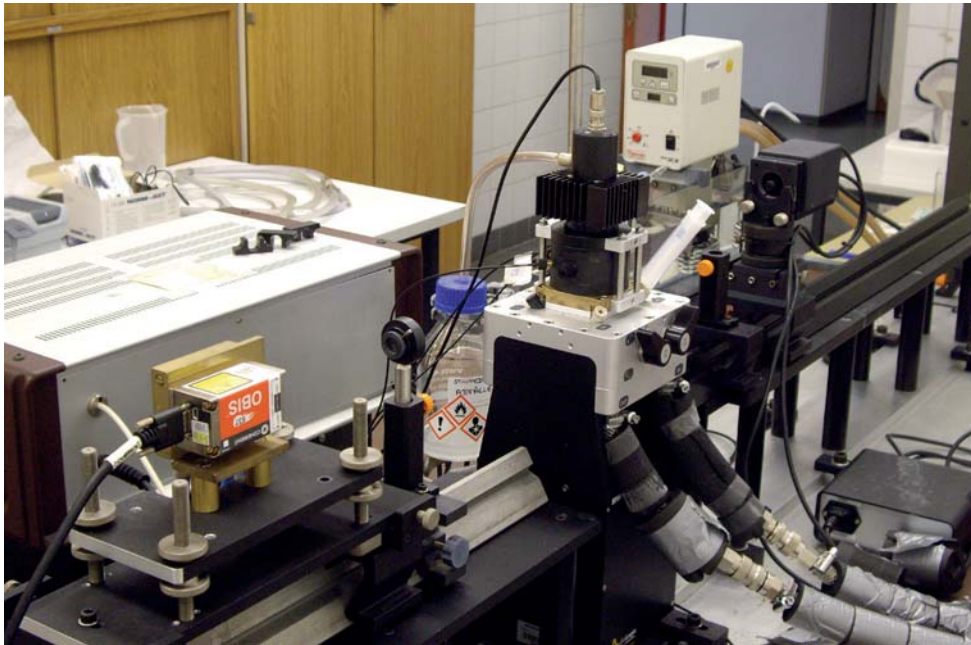


Abbildung 3.4: Verwendeter Aufbau der Stopped-Flow-Anlage. Hierbei sind von rechts nach links der Detektor, die zentrale Stopped-Flow-Einheit bestehend aus Reservoiren mit Spritze (unten), Küvette (mittig) und Hard-Stop (oben), pinhole sowie Linsen und zuletzt der Laser mit einer Messingplatte zur Kühlung.

Die Messungen wurden in einer Stopped-Flow-Anlage der Firma BioLogic® (Model: SFM3000) durchgeführt. Die Steuerung der Anlage erfolgte mit einem MPS 70/4 von BioLogic®. Die Thermostatisierung der Anlage und auch des Detektors erfolgte mit einem Haake AC200 angeschlossen an ein Haake G50 von ThermoScientific. Die zu mischenden Komponenten wurden, bevor sie in die Stopped-Flow-Anlage eingefüllt wurden entgast. Die Komponenten wurden denn jeweils in ein temperiertes Reservoir gefüllt mit einer Spritze. Zur Untersuchung von Mikroemulsionen wurden diese vorher wie in Abschnitt 3.1 beschrieben angesetzt und bereits temperiert mit einer Spritze in ein Reservoir gefüllt. Alle Komponenten wurden mit Hilfe einer Spritze vor Messbeginn mehrfach wieder aus dem Reservoir entnommen und wieder eingefüllt, damit das System blasenfrei war. Vor dem tatsächlichen Messbeginn wurden die Proben noch mindestens 10 min in den Reservoiren temperiert. Die eigentliche Messung wurde mit Hilfe von Software computergesteuert durchgeführt. In der Software wurden die volumetrischen Mischungsverhältnisse eingestellt sowie der Volumenstrom pro Messung, der in die Küvette gespritzt wird. Hierbei wurde das Volumen 10-mal größer gewählt als das Volumen der Küvette, um ein vollständiges Spülen der Küvette zu ermöglichen. Zusätzlich wurde eine 10 millisekündige Totzeit für den hard stop eingestellt, bevor dieser schließt. Die Einzelmessung wurde mindestens 20 mal durchgeführt.

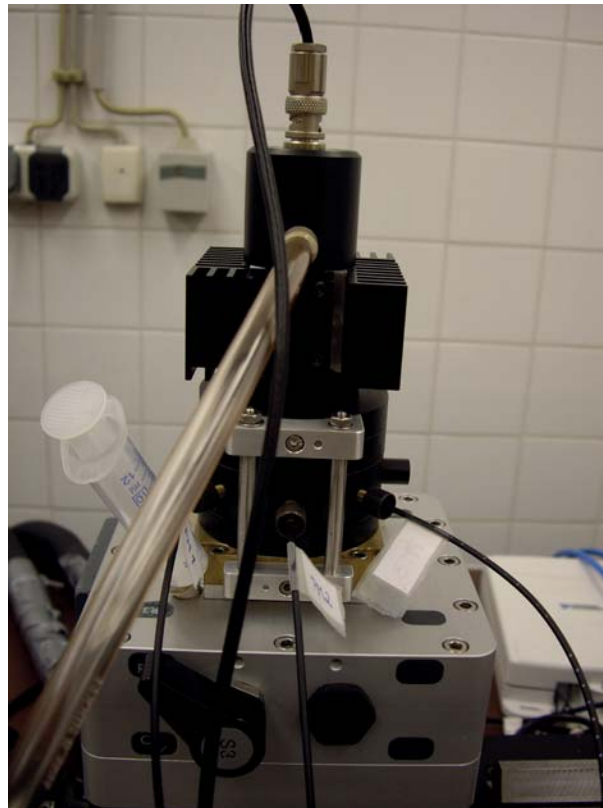


Abbildung 3.5: Zentrale Einheit der Stopped-Flow-Anlage mit angeschlossenen Photomultipliern. Unten sind die Reservoirs, mittig die Küvette und oben der hard stop.

3.5 Abgasuntersuchungen

Alle Abgasuntersuchungen fanden beim TÜV Rheinland (TÜV Pfalz Verkehrswesen GmbH) statt. Für die Abgasuntersuchungen wurde ein BMW 530d E39 verwendet. Die Allgemeinen Spezifikationen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Spezifikationen des Testfahrzeugs.

Kategorie	Beschreibung
Hersteller	BMW
Modell	530D E39
Baujahr	Juni 2003
Nennleistung [kW]	142
Nenndrehzahl	4000
Hubraum [cm ³]	2926
Zylinderanzahl	6
Kraftstoffart	Diesel
Getriebe	5-Gang-Automatik
Reifen	225/55R16 95W

3.5.1 Modifikationen im Testfahrzeug

Das Fahrzeug wurde für den Onboard-Einsatz von Wasser während der Verbrennung von Herrn *Günther Kramb* modifiziert. In Abbildung 3.6 ist schematisch das Kraftstoffleitungssystem des Fahrzeugs mit den Modifikationen dargestellt.

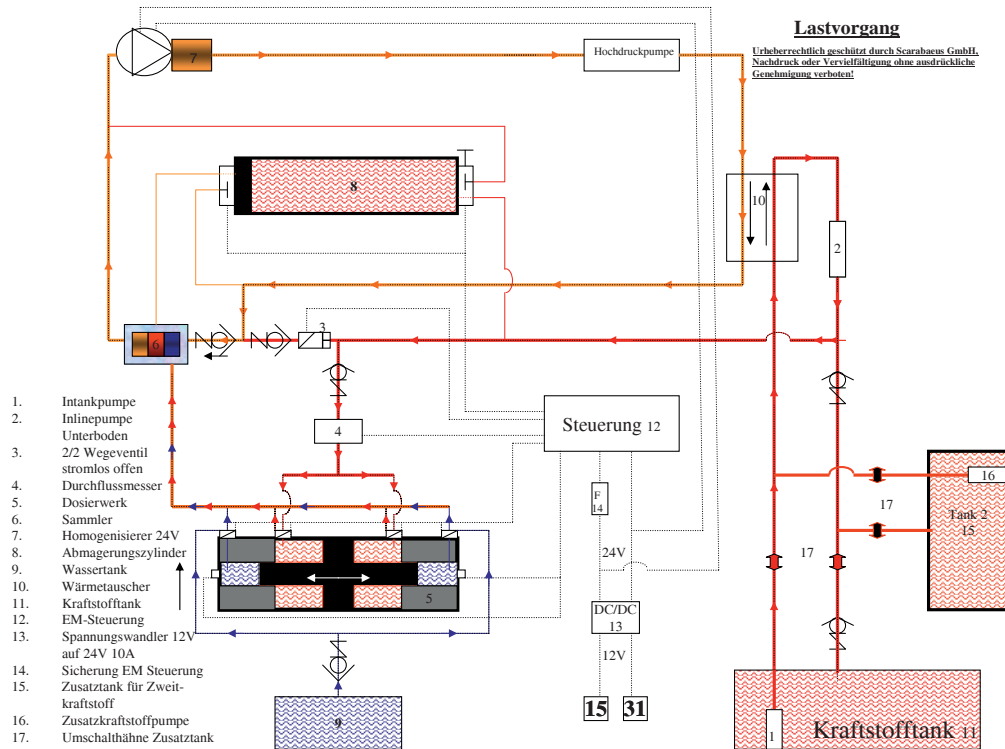


Abbildung 3.6: Modifikationen und Umbauten im Testfahrzeug.

Es gibt grundsätzlich zwei Kreisläufe, den normalen Dieseldiesekreislauf (rot) und den Emulsionskreislauf (orange). Beide sind so voneinander getrennt, dass der normale Dieseldiesekreislauf nicht mit Emulsion vermischt, aber Diesel über ein Rückschlagventil in den Emulsionskreislauf eingebracht werden kann. Der Emulsionskreislauf ist an die Einspritzung angeschlossen und fasst ein Volumen von ca. 300 ml. Dieser Kreislauf besitzt eine Emulsionspumpe, die die Emulsion im Kreislauf pumpt, einen Sammler (6), in dem sich neu angemischte Emulsion als auch bereits im Kreislauf befindliche Emulsion mit reinem Diesel mischen, sowie einen Homogenisierer der das Gesamtgemisch homogenisiert. Der Emulsionskreislauf wird mit neuer Emulsion durch ein Dosiergerät (5) gespeist, das das Wasser zum Diesel mischt. Das Dosiergerät wird vom Dieselstrom mechanisch angetrieben und bezieht das Wasser aus einem Wassertank im Kofferraum. Die Zumengung des Wassers zum Diesel erfolgt dynamisch durch elektronische Regelung, wobei im Leerlauf und bei niedriger Last kein Wasser beigemischt wird, bei Volllast hingegen bis zu einem Anteil von 25%. Bedingt durch das Volumen des Emulsionskreislaufes und der kontinuierlichen Anreicherung oder Abmagerung der Emulsion im Kreislauf mit Wasser und/oder Diesel gibt es eine gewisse Totzeit, bis eine Änderung des Wassergehalts



der Emulsion auf einen neuen Lastzustand eintritt. Die Totzeit ist lastabhängig, wobei bei höherer Last die Totzeit geringer ausfällt und bei niedriger Last höher, da bei höhere Last mehr Emulsion aus dem Kreislauf in den Motor eingespritzt wird. In den Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 sind die Modifikationen des Fahrzeugs im Motorraum gezeigt.



Abbildung 3.7: Modifikationen und Umbauten im Motorraum des Testfahrzeugs.

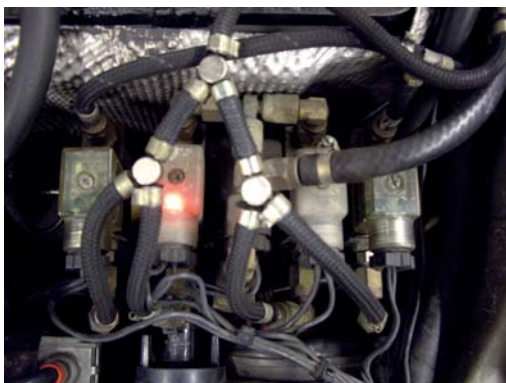


Abbildung 3.8: **Links:** Ventilsteuerung der Wasserbeimischung. **Rechts:** Emulsionspumpe des Emulsionskreislaufs **Unten:** Mischeinheit zur Beimischung von Wasser in den Kraftstoff.

Zur Bereitstellung von Testkraftstoffen standen vier 10l-Kanister zur Verfügung, die in einer Aluminium-Transportbox untergebracht waren. In dieser Box sind die Kanister an ein internes Leitungssystem angeschlossen, das die Entnahme als auch den Rücklauf von Kraftstoff ermöglicht. Die Box ist über Kraftstoffleitungen inklusive Pumpe, die im Kofferraum des Fahrzeugs angebracht sind und im Fahrzeugboden bis zum Motorraum führen, mit dem Motor verbunden. Es kann mit diesem System beliebig Kraftstoff aus einem oder mehreren Kanistern entnommen, oder in diese geleitet werden. Zudem befindet sich im Kofferraum ein Kanister mit Wasser, der ebenfalls über eine eigene Leitung mit Pumpe mit dem Motor verbunden ist. In Abbildung 3.9 ist der Kofferraum des Testfahrzeugs mit Aluminiumbox und einem Wasserkanister vor der Box gezeigt.



Abbildung 3.9: Kanister mit Wasser vor der Kraftstoffbox mit Kraftstoffkanistern. Links an der Box sind die Anschlüsse für die Kraftstoffleitung.

3.5.2 Testzyklus und Prüfphasen

Sämtliche Abgasuntersuchungen, sofern sie nicht zur Beantwortung einer speziellen Fragestellung gedacht waren, wurden nach dem World Harmonized Light Duty Test Procedure (WLTP) durchgeführt. Der WLTP-Zyklus ist in vier Phasen unterteilt. Der Zyklus beginnt mit der Niedrigphase (Stadtmodus), die die ersten 600 s dauert, gefolgt von der Mittelphase (Überlandmodus I) in der Zeit von 600 bis 1000 s und der Hochphase (Überlandmodus II) in der Zeit von 1000 bis 1460 s und endet mit der extra hohen Phase (Autobahnmodus) bei 1800 s. Die Höchstgeschwindigkeit beträgt 130 km/h und der Leerlaufanteil ca. 13.4%. Zu Beginn des Tests befindet sich das Fahrzeug in einem über Nacht temperiertem Zustand, so dass pro Tag nur eine Messung möglich ist. Auf die Temperierung des Fahrzeugs wurde aber für die Messungen aus Gründen der Zeit und Praktikabilität verzichtet, da diese „Kaltphase“ nur einen kleinen Teil der Messdauer ausmacht. Der allgemeine Verlauf des WLTP-Zyklus als $v-t$ -Diagramm, das der Fahrer nach fährt, ist in Abbildung 3.10 gezeigt^[243].

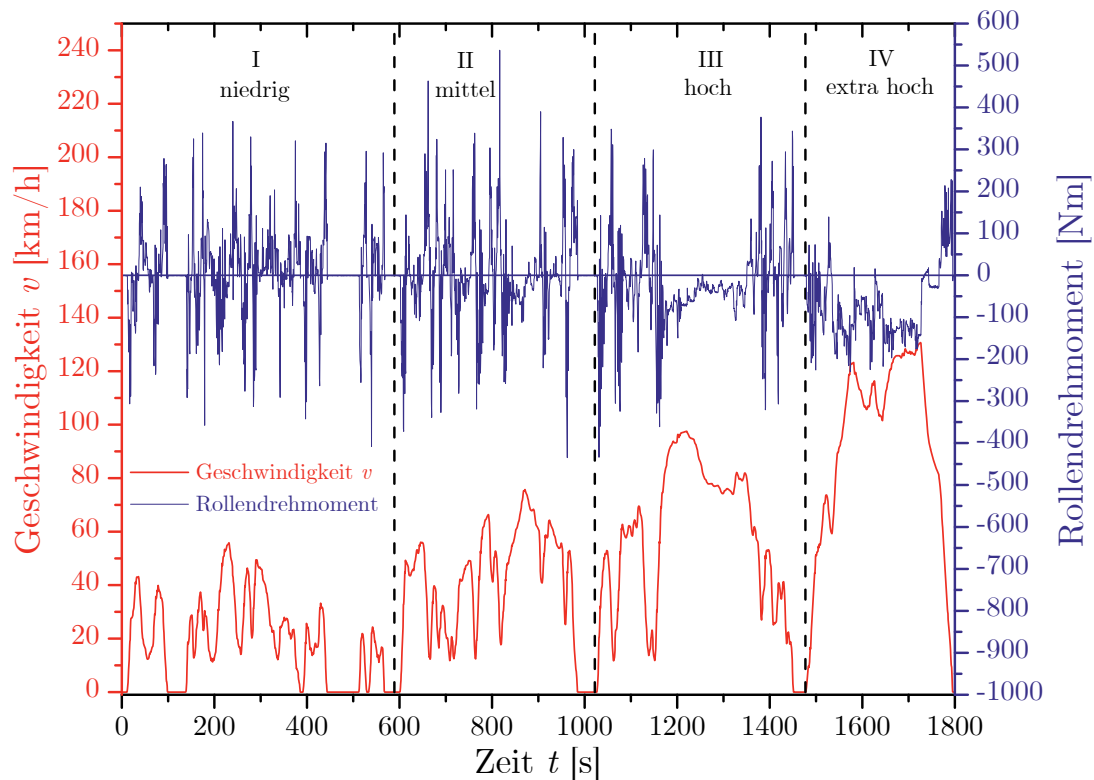


Abbildung 3.10: Schematischer Verlauf des WLTP-Zyklus mit den vier Phasen von links nach rechts niedrig (I), mittel (II), hoch (III) und extra hoch (IV).

3.5.3 Rollenprüfstand des TÜV und Testfahrt

Alle Abgasuntersuchungen wurden auf dem gleichen Rollenprüfstand durchgeführt. Dieser ist in Abbildung 3.11 gezeigt.



Abbildung 3.11: Testfahrzeug auf dem Rollenprüfstand mit Monitor links im Bild zur Darstellung des Fahrzyklus.

Der Prüfstand bestand aus den eigentlichen Rollen, auf denen das Testfahrzeug positioniert und gesichert wurde, aus einem Monitor, auf dem der WLTP-Zyklus dargestellt war, aus einem Gebläse, das dynamisch Fahrtwind simulierte und aus einem Abgasleitungssystem, welches an den Auspuff des Testfahrzeugs angeschlossen war. In dem Leitungssystem war eine Vorrichtung zur Montage von Rußfiltern installiert (vgl. Abbildung 3.12). In die Vorrichtung wurde jeweils mit einem Halter ein Testfilter für die Messungen eingespannt. Über diesen Filter wurde mit Frischluft verdünntes Abgas geleitet um die Rußemission zu messen. Bei dem Filter handelte es sich um ein Produkt von PALLFLEX, Model EMFFABTX40HI20-WW, bestehend aus Borosilikatglas-Mikrofasern, die mit verwebtem Glas verstärkt und durch PTFE (Polytetrafluorethylen) vernetzt sind^[244]. Die Emissionen für Ruß, NO_x, CO und CO₂ wurden nach den in Verordnungen (EG) Nr. 692/2008 und Regelung Nr. 83 UNECE gemessen und ausgewertet (Beutelmessung).



Abbildung 3.12: Vorrichtung zur Montage der Testfilter für die Partikeluntersuchung.

Die eigentliche Testfahrt wurde von einem Testfahrer des TÜV durchgeführt, in dem dieser dem auf dem Monitor angezeigten Zyklus im Automatikbetrieb des Fahrzeugs nachfuhr. Ein Messtechniker überwachte die Messung vom Kontrollstand aus und führte die Auswertung der erhaltenen Messdaten durch. Die offiziellen Messdaten wurden in Form eines Messprotokolls ausgegeben (vgl. B). Darüber hinaus wurden für die Schadstoffe CO, CO₂ und NO_x noch mit Hilfe von Messsensoren im Abgasstrom sogenannte Modaldaten aufgenommen. Die sind keine offiziellen Daten, ermöglichen aber eine zeitaufgelöste Darstellung der Ergebnisse und bieten einen Vergleich mit den offiziellen Daten.



3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) wurde die Form und Größe der agglomerierten Rußpartikel auf den erhaltenen Filterproben untersucht. Das REM ist in Abbildung 3.13 gezeigt.



Abbildung 3.13: Verwendetes Rasterelektronenmikroskop zur Untersuchung von Rußfiltern.

Aus dem zu untersuchenden Rußfilter wurde ein Stück herausgeschnitten und auf dem Probenhalter aufgebracht.

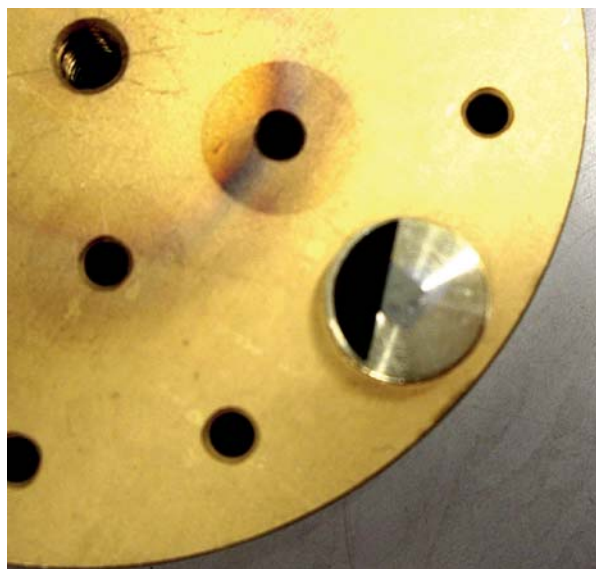


Abbildung 3.14: Probenhalterung mit Probenteller und präpariertem Stück eines Rußfilters.

Die Probe wurde in einer Sputter-Anlage mit einer wenigen nanometerdicken Goldschicht versehen. Die Sputter-Anlage war der Firma Emitech (Model: K950X) mit einer Sputter-Einheit (Model K350). In der Sputter-Anlage herrschte ein Argondruck von ca 0.01 mbar

und es wurde eine Stromstärke von 30 mA angelegt. Die Beschichtungsdauer betrug ca. 30 s. In Abbildung 3.15 ist die verwendete Sputter-Anlage gezeigt.

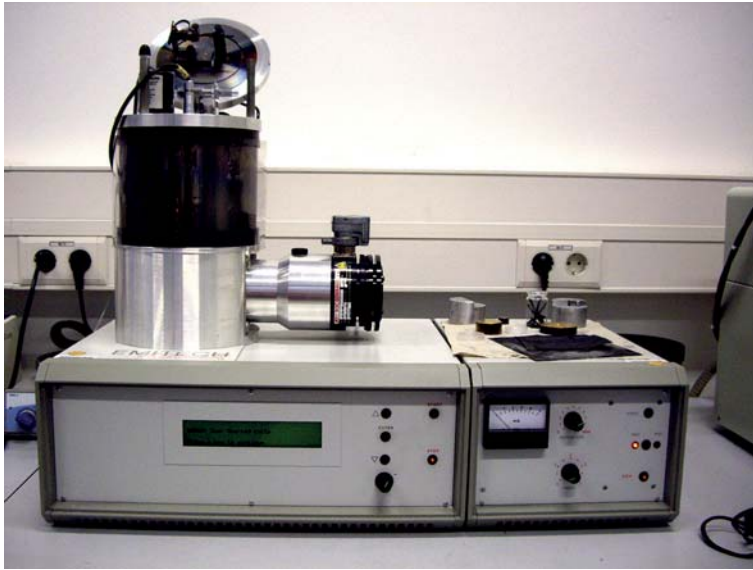


Abbildung 3.15: Verwendete Sputter-Anlage zur Beschichtung der Proben mit Gold.

Die Bilder der Proben wurden mit einem REM der Firma Zeiss (Moel: SUPRA 40 VP) aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 30 kV und die maximale Auflösung 1.3 nm.

3.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) wurde die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Das TEM ist in Abbildung 3.16 gezeigt.

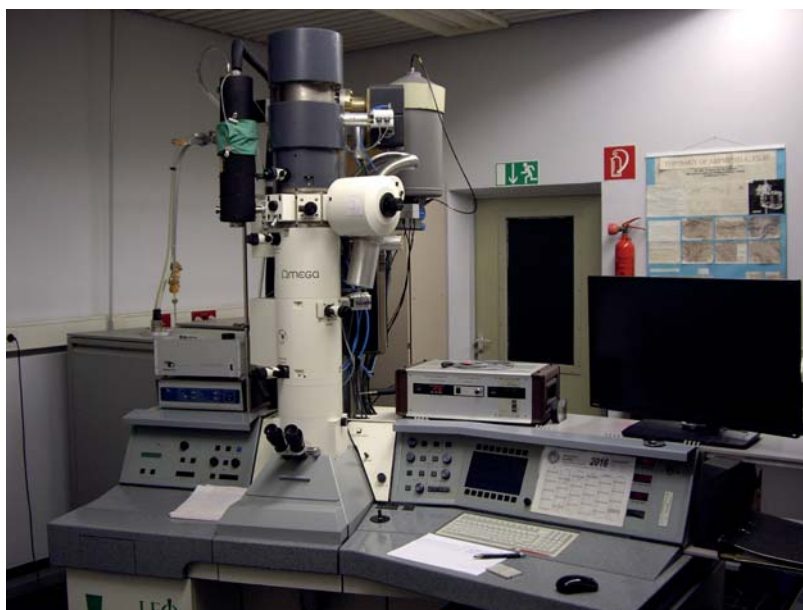


Abbildung 3.16: Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zur Untersuchung von Rußfiltern.



Die Proben für das TEM wurden durch Aufdrücken eines Kupfer-Grids mit Kohlenstoffbeschichtung auf den Rußfilter präpariert. Ein Kupfer-Grid vor der Probenpräparation ist in Abbildung 3.17 gezeigt.

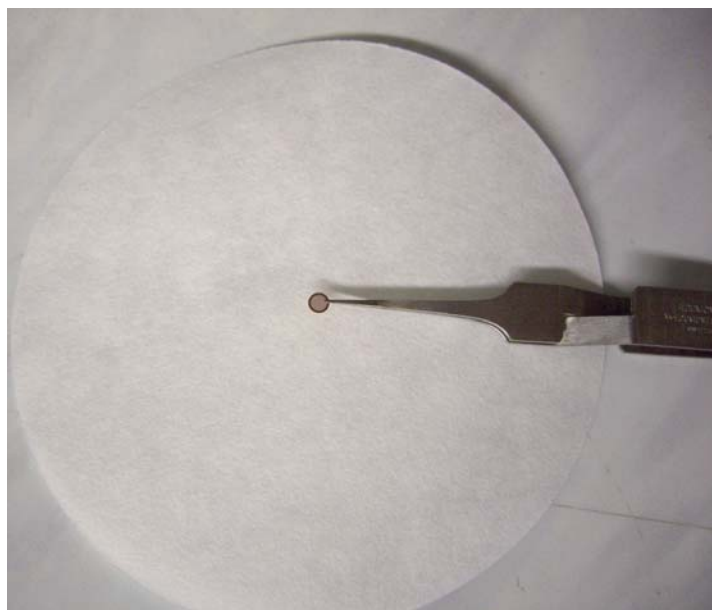


Abbildung 3.17: Kupfer-Grid mit Kohlenstoffbeschichtung vor Probenpräparation für das TEM.

3.8 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten polaren und apolaren Chemikalien sind in Tabelle 3.2 mit Hersteller und Reinheit aufgelistet.

Tabelle 3.2: Übersicht aller verwendeter polaren und apolaren Chemikalien mit Angabe des Herstellers und der Reinheit.

Substanz	Struktur	Hersteller	Reinheit [%]
Dichlormethan(DCM)	CH_2Cl_2	Fisher Scientific	hplc-grade
Dieselmkraftstoff (Winterware)	—	Shell	—
<i>n</i> -Dodecan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	MERCK-Schuchardt	>99%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Fisher Chemicals	hplc-grade
GtL (Gas-to-Liquid)	—	Shell	—
<i>n</i> -Hexadecan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	MERCK-Schuchardt	>99%
<i>n</i> -Hexan	C_6H_{14}	MERCK-Schuchardt	>99%
<i>n</i> -Octan	C_8H_{18}	MERCK-Schuchardt	>99%
<i>n</i> -Tetradecan	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Acros Organics	99%
Wasser	H_2O	—	Millipore

In Tabelle 3.3 sind alle verwendeten Tenside aufgelistet.

Tabelle 3.3: Übersicht aller verwendeter Tenside mit Angabe des Handelsnamen, des Herstellers und der Reinheit.

Substanz	Struktur	Hersteller	Reinheit [%]
Alfonic 1618-6	$C_{16}C_{18}E_6$	SASOL	technisch
$C_{12}E_4$	$C_{12}E_4$	Fluka	≥ 99
$C_{16}E_6$	$C_{16}E_6$	Fluka	≥ 99
Dehydol LT5	$C_{12}-C_{18}E_5$	Cognis	technisch
Dehydol LT6	$C_{12}-C_{18}E_6$	Cognis	technisch
Dehydol LT7	$C_{12}-C_{18}E_7$	Cognis	technisch
Dehydol LS4	$C_{12}-C_{14}E_4$	Cognis	technisch
Emuldac AS-6	$C_{16}C_{18}E_6$	SASOL	technisch
L-595		Ryoto Sugar Ester	technisch
M-1055		Ryoto Sugar Ester	technisch
Marlipal 24/40	$C_{12}E_4$	SASOL	technisch
Marlox RT42	$C_{16}C_{18}P_2E_4$	SASOL	technisch
Marlox RT64	$C_{16}C_{18}P_4E_6$	SASOL	technisch
Merpoxen SML 200	$C_{58}H_{114}O_{26}$	WallChemie	technisch
Merpoxen SMO 200 QL	$C_{64}H_{124}O_{26}$	WallChemie	technisch
Merpoxen SMS 200	$C_{64}H_{126}O_{26}$	WallChemie	technisch
P-1670		Ryoto Sugar Ester	technisch
S-970	$C_{30}H_{56}O_{12}$	Ryoto Sugar Ester	technisch
S-1170	$C_{30}H_{56}O_{12}$	Ryoto Sugar Ester	technisch
Sorbitanmonooleat	$C_{24}H_{44}O_6$	WallChemie	technisch
Walloxen OFS60	$C_{30}H_{58}O_8$	WallChemie	technisch
Walloxen OFS100	$C_{28}H_{74}O_{12}$	WallChemie	technisch
Walloxen OFS120	$C_{42}H_{82}O_{14}$	WallChemie	technisch
Walloxen SH 20 PF	$C_{16}C_{18}E_2$	WallChemie	technisch
Walloxen SH 55/95 PF	$C_{16}C_{18}E_5$	WallChemie	technisch
Walloxen SN 45 PF	$C_{18}E_4-E_5$	WallChemie	technisch
Walloxen SP 20 PF	$C_{16}C_{18}E_2$	WallChemie	technisch
Walloxen SP 30	$C_{16}C_{18}E_3$	WallChemie	technisch
Walloxen SP 50	$C_{16}C_{18}E_5$	WallChemie	technisch
Walloxen SP 200 PF	$C_{16}C_{18}E_{20}$	WallChemie	technisch
Walloxen SP 300 PF	$C_{16}C_{18}E_{30}$	WallChemie	technisch
Walloxen STO 200	$C_{100}H_{200}O_{28}$	WallChemie	technisch
Walloxen T 30	$C_{16}E_3$	WallChemie	technisch
Walloxen T 50	$C_{16}E_5$	WallChemie	technisch
Walloxen T 110	$C_{16}E_{11}$	WallChemie	technisch
Walloxen TR 40	<i>iso</i> - $C_{13}E_4$	WallChemie	technisch



Fortsetzung Tabelle 3.3: Übersicht aller verwendeter Tenside mit Angabe des Handelsnamen, des Herstellers und der Reinheit.

Substanz	Struktur	Hersteller	Reinheit [%]
Walloxen TR 60	<i>iso</i> -C ₁₃ E ₆	WallChemie	technisch
Walloxen TR 90	<i>iso</i> -C ₁₃ E ₉	WallChemie	technisch
Walloxen TR 150	<i>iso</i> -C ₁₃ E ₁₅	WallChemie	technisch



4 Wasserhaltige Kraftstoffformulierungen im Dieselmotor

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse zu wasserhaltigen Kraftstoffformulierungen, mit konventionellem Diesel als auch mit GtL, beschrieben. Einleitend wird in Abschnitt 4.1 kurz der bisherige Erkenntnisstand im Bereich der Wasserbeimischung zur innermotorischen Verbrennung wiedergegeben, an den sich diese Arbeit thematisch anschließt. Nachfolgend wird die Weiterentwicklung der Wasser–Kraftstoffformulierung detailliert erklärt. Dies beinhaltet zu Beginn in Abschnitt 4.3 die Charakterisierung und Auswahl geeigneter Tenside für wasserhaltige Kraftstoffformulierungen mit Diesel (Unterabschnitt 4.3.1) sowie GtL (Unterabschnitt 4.3.2) und wird fortgesetzt durch die Untersuchung von vereinfachten Systemen mit *n*-Alkanen als Kraftstoffsubstitut (Abschnitt 4.4). Zuletzt wird die Bildungs- und Zerfallskinetik von wasserhaltigen GtL–Formulierungen in Unterabschnitt 4.4.5 analysiert.

4.1 Bisherige Entwicklung von Kraftstoffmikroemulsionen

Der bisherige Einsatz von Wasser geht, wie in der Einleitung erwähnt, zeitlich auf die 1940er Jahre zurück^[245]. In der Arbeitsgruppe von *Strey* wird seit den Anfängen der 2000er systematisch von *Nawrath*^[121], *Rottländer*^[125], *Bemert*^[122], *Wulff*^[126], *Menger*^[127], *Maleknia*^[128] und *Steiding*^[129] an dem Thema gearbeitet. *Nawrath*^[121] hat als erster wasserhaltige Dieselmikroemulsionen entwickelt, die einphasig und lagerstabil waren. Die von *Nawrath* untersuchten Systeme enthielten unter anderem das ionische Tensid AOT Natrium–bis(2–ethylhexyl)[–] sulfosuccinat). AOT enthält neben Natrium auch Schwefel. Beide Elemente sind aus zweierlei Gründen ungeeignet für den Einsatz in Kraftstoffen. Zum einen führen sie zu Ablagerungen im Motor, zum anderen sind sie ökologisch problematisch sind. Die von *Nawrath* entwickelten Mikroemulsionen wiesen zunächst noch flüssigkristalline Phasen auf, die jedoch durch den Einsatz von Ammoniumcarbonat unterdrückt wurden. Der Einsatz von vollständig verbrennbaren Salzen wie Ammoniumcarbonat sollte auch zukünftig noch von entscheidender Bedeutung sein. Die Verbrennung solcher Kraftstoffmikroemulsionen zeigte bereits erste Verbesserungen der Abgaswerte, gingen aber auch gleichzeitig mit einem höherem Kraftstoffverbrauch und

ersten Problemen bei der Bewertung der Rußergebnisse einher. Positiv war die Abnahme der NO_x -Emissionen, die auf eine Verringerung der Verbrennungstemperaturen zurück ging. Der erhöhte Kraftstoffverbrauch resultierte aus einem geringeren Heizwert der Kraftstoffmikroemulsion durch den Tensid- und vor allem den Wasseranteil. Rechnet man diesen heraus, bzw. betrachtete man nur den verbrannten Diesel, so änderte sich der Verbrauch effektiv nicht. Die Ergebnisse des Rußes wirkten ebenfalls positiv, waren aber durch die Wahl der Analytikmethoden verfälscht worden.

Rußemissionen werden durch die Filter-Smoke-Number (FSN) als auch durch Opazitätsmessungen analysiert. Bei der FSN wird der Schwarzfärbungsgrad eines Rußfilters mit Hilfe von reflektiertem Licht gemessen, wobei eine Aufhellung des Filters eine vermeintliche Rußreduktion anzeigt^[246]. Durch den Wassereinsatz verfärbt sich der Ruß allerdings heller und verfälscht das Ergebnis. Vergleichbar funktioniert das Konzept der Opazitätsmessung. Hierbei wird das Abgas der Verbrennung durch einen transparenten Glaszylinder geleitet, von einem Laser durchstrahlt und die Transmission gemessen^[247,248], dass. Allerdings ist die Transmission von der Partikelgröße als auch von der HC-Konzentration, sowie von der Temperatur im Abgas abhängig. Alle drei Kriterien werden durch das Wasser bei der Verbrennung beeinflusst. Hieraus ergibt sich, dass für die Auswertung der Rußemissionen belastbarere Größen als die Opazität und die FSN gewählt werden müssen. Dies sind die Partikelmasse, Partikelanzahl und die Partikelgröße, bzw. die Partikelgrößenverteilung. Diese drei Größen sind voneinander abhängig, so dass durch Bestimmung zweier Größen die dritte berechnet werden kann.

Basierend auf den Erkenntnissen der ersten Untersuchungen entwickelte *Nawrath* die Systeme weiter und setzte nur noch Komponenten für die Mikroemulsionen ein, die aus den Elementen Kohlen-, Sauer-, Wasser- und Stickstoff bestanden, da diese Elemente bei der Verbrennung nur gasförmige und für den Motor ungefährliche Oxidationsprodukte bilden. In weiteren umfangreichen Untersuchungen von Kraftstoffmikroemulsionen mit festem Wassergehalt konnten die positiven Einflüsse von Wasser auf die Verbrennung erneut gezeigt werden, wobei die Ergebnisse für die Rußemissionen durch die oben beschriebenen Probleme weiterhin verfälscht waren.

Ein weiteres Problem, das bereits *Nawrath* erkannte, war der durch den geringeren Heizwert durch Wasser- und Tensideinsatz entstehende Leistungsabfall bei gleicher Motordrehzahl, der durch eine angepasste Einspritzung korrigiert werden muss. Ohne eine solche Anpassung kommt es zu einem volumetrischen Mehrverbrauch an Kraftstoffgemisch. Wird der Kraftstoffverbrauch auf den Heizwert normiert und dann verglichen, so ergab sich in den Messungen, je nach Wassergehalt und Lastpunkt, teilweise eine Verbrauchseinsparung oder auch eine Verbrauchssteigerung, so dass sich der Verbrauch gesamt betrachtet kaum änderte. Aus diesen Ergebnissen ließ sich bereits ableiten, dass je nach am Motor anliegender Last ein gewisser Wasseranteil im Kraftstoffgemisch optimal ist. Daraus folgt, dass Kraftstoffmikroemulsionen mit statischen Wassergehalten nur in einem gewissen Lastbereich positive Auswirkungen auf den Kraftstoffverbrauch haben und sich außerhalb dieses Lastbereichs entweder verbrauchsneutral oder sogar negativ auswirken.



Zudem konnte anhand der Messungen erstmals beobachtet werden, dass die stickstoffhaltigen Emissionen bei der Nutzung stickstoffhaltiger Komponenten wie Ammoniumcarbonat oder stickstoffhaltiger Tenside ansteigen. Unabhängig vom Anteil ist der Einsatz stickstoffhaltiger Brennstoffe kontraproduktiv in Bezug auf die Senkung von stickstoffhaltigen Emissionen.

Weitere Untersuchungen im Bereich der Kraftstoffmikroemulsionen lieferte *Rottländer*^[125]. Er entwickelte die Kraftstoffmikroemulsionen weiter und erreichte durch Optimierung der Zusammensetzung, unter anderem durch die Beschränkung auf ionische Tenside, dass die Mikroemulsionen nahezu über den gesamten Temperaturbereich von 0 bis 100 °C temperaturinvariant waren, auch wenn die Systeme nicht effizient waren. Prüfstanduntersuchungen solcher Kraftstoffmikroemulsionen konnten die positiven Einflüsse von Wasser bei der Verbrennung erneut bestätigen.

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen hat *Bemert*^[122] die Kraftstoffmikroemulsionen unter dem Gesichtspunkt, dass die Mikroemulsion temperaturinvariant sowie effizient sein sollten, weiter optimiert. Dies gelang, indem durch Auswahl der Komponenten und der Parameter das Phasenverhalten entsprechend den Anforderungen angepasst wurde. Das Resultat waren Vielkomponentensysteme, die einen hohen variabel einstellbaren Wassergehalt nutzbar machen konnten. Für Abgasuntersuchungen hat *Bemert* einen von *Kramb* modifizierten BMW 530D genutzt, der eine on-board Mischung einer Mikroemulsion mit dynamischem Wassergehalt ermöglichte (vgl. Unterabschnitt 3.5.1). Rollenprüfstandsuntersuchen solcher im Fahrzeug on-board gebildeten Mikroemulsionen zeigten vergleichbare Ergebnisse wie bereits in den vorangegangenen Arbeiten. Die Rußemissionen wurden jedoch gravimetrisch bestimmt und wiesen eine signifikante Reduktion auf. Zusätzlich aufgenommene Modaldaten zeigten ebenfalls positive Einflüsse des Wassers bei der Verbrennung im Maximallastbereich. Dies zeigte bereits, dass die positiven Einflüsse des Wassers auf die Verbrennung bei hoher Last absolut am größten sind, während sie bei niedriger Last relativ den größten Einfluss haben. Neben den positiven ökologischen Aspekten der Wassernutzung bei der Verbrennung galt es noch die ökologischen Aspekte der Mikroemulsionskomponenten selbst und ökonomische Aspekte zu betrachten. *Bemert* hat daher die Mikroemulsionen erneut weiter entwickelt und die Zusammensetzung neben chemischen auch nach ökologische und ökonomischen Aspekten angepasst. Mit solchen weiterentwickelten Kraftstoffmikroemulsionen wurden erneut Abgasuntersuchungen durchgeführt, wobei jedoch einige Veränderungen vorgenommen wurden. Zum einen wurde der Ruß spektroskopisch während seiner Bildung bei der Verbrennung untersucht, zum anderen konnte der Einspritzzeitpunkt und die AGR-Rate eingestellt werden. Die spektroskopische Untersuchung des Rußes ergab, dass schon die Bildung von Ruß durch das Wasser teilweise verhindert wird, wobei ein höherer Wassergehalt einen stärkeren Einfluss hat. Der Einfluss des Wassergehalts auf die Wirkung der AGR war bei allen Schadstoffklassen sehr gering, nur beim Ruß zeigten sich positive Effekte. Allerdings wurde die Rußemission mit Hilfe der FSN analysiert, die wie oben beschrieben kritisch bewertet werden muss. Der

Einflusses des Wassers auf die Verbrennung bezüglich des Ansteuerbeginns zeigte wie in den bisherigen Arbeiten einen starken Anstieg der CO- und HC-Emissionen mit späterer Ansteuerung, während die NO_x-Emissionen nahezu unverändert blieben und die Rußemissionen, analysiert anhand der FSN, stark sanken. Die gestiegenen CO- und HC-Emissionen waren das Resultat unvollständiger Verbrennung, da durch das Wasser eine verspätete Zündung einsetzte. Infolge dessen konnte erkannt werden, dass der Einspritzzeitpunkt mit steigendem Wassergehalt zunehmend nach vorne verlegt werden muss, um eine vergleichbar vollständige Verbrennung wie bei reinem Diesel erreichen zu können.

Zusammengefasst konnte *Bemert* mit den Abgasuntersuchungen an einem Motor mit verstellbarer AGR-Rate und verstellbarem Einspritzzeitpunkt zeigen, dass das Wasser die Rußemissionen signifikant senken kann, aber es zu einer Erhöhung der CO- und HC-Emissionen kommt und die Stickoxidemissionen nahezu unbeeinflusst bleiben. Entsprechend sollten die AGR-Rate erhöht werden, um die NO_x-Emissionen fast vollständig zu senken, während die so über den Ruß-NO_x-Trade-Off entstehenden Rußemissionen durch das Wasser wieder gesenkt werden. Gleichzeitig sollte der Einspritzzeitpunkt etwas nach vorne verlegt werden, damit die CO- und HC-Emissionen nicht ansteigen und somit insgesamt alle vier Schadstoffklassen in ihren Emissionen gesenkt werden können.

Ausgehend von den Erkenntnissen bisheriger Arbeiten hat *Wulff*^[126] weitere Optimierungen der Kraftstoffmikroemulsionen bezüglich der Temperaturinvarianz und der Effizienz durchgeführt. Die so entwickelten Systeme enthielten hingegen schon sieben Komponenten, konnten aber hohe Wassergehalte aufweisen. Diese Kraftstoffmikroemulsionen wurden ebenfalls in Abgasuntersuchungen verwendet, allerdings bei Verbrennungen mit festgelegter AGR-Rate und mit festem Wassergehalt. Die Ergebnisse sind für die CO- und HC-Emissionen sowie für die NO_x-Emissionen vergleichbar mit den vorangegangenen Arbeiten, zeigten aber abweichende Resultat für die Rußemissionen, die gravimetrisch, quantitativ, bezüglich der Partikelgrößenverteilung als auch per FSN analysiert wurden. Zudem wurde der Ruß noch bezüglich seiner Zusammensetzung untersucht. Auffällig waren die Abweichungen der FSN-Ergebnisse von den gravimetrischen. Die FSN ergab immer eine Reduktion der Rußemissionen, wohingegen die Gravimetrie nur eine leichte Abnahme oder teilweise auch eine starke Zunahme der Rußmasse ergab. Als Konsequenz ließ sich erneut ableiten, dass die FSN keine geeignete Methode für quantitative Rußuntersuchungen beim Einsatz von Wasser bei der Verbrennung ist, da das Wasser den emittierten Ruß nachweislich aufhellte. Des weiteren ließ sich ausgehend von der Rußmasse erkennen, dass ein fester Wassergehalt keinen optimalen Einsatz des Wassers darstellt, da, wie schon *Nawrath* gezeigt hat, nur in einem bestimmten Bereich positive Effekte auftreten. Die Partikelanzahl stieg grundsätzlich an, unabhängig davon ob die Rußmasse ab- oder zunahm, was aus einer deutlichen Verkleinerung der Rußpartikel herrührte. Die Auswertung der Rußzusammensetzung ergab, dass Ruß reinen Diesels effektiv aus einer unlöslichen Fraktion bestand, wenn der Motor unter Vollastbetrieb lief, und der Anteil löslicher organischer und löslicher anorganischer Fraktion



im Teillastbetrieb signifikant anstieg. Der Einsatz von Wasser bewirkte eine stark modifizierte Zusammensetzung des Rußes. Im Vollastbetrieb war der Ruß großteils nur aus anorganisch löslichen Bestandteilen und aus etwas unlöslichen Bestandteilen zusammengesetzt, während im Teillastbetrieb noch ein gewisser Anteil an organisch löslichen Bestandteile dazu kam. Die veränderte Zusammensetzung des Rußes lieferte eine Erklärung dafür, warum der Ruß durch den Wassereinsatz in der Verbrennung aufhellte, da viele anorganische Verbindungen wie beispielsweise Salze farblos sind. *Wulff* ist zudem der Frage nachgegangen, was die Quelle für die anorganisch lösliche Fraktion war und erkannte, dass die zur Tensidherstellung eingesetzten Katalysatoren Metalle enthielten, die beim Tensidherstellungsprozess nicht aus dem Produkt entfernt wurden und somit in die Verbrennung im Motor eingetragen wurden.

Die Zusammensetzung der Rußpartikel und deren Gefährdungspotential hat *Menger*^[127] anhand verschiedener Kraftstoffe eingehender untersucht. Hierfür wurden die Kraftstoffe Diesel (konventionell), GtL und Diesel Ultimate[®] verwendet, jeweils pur und mit einem festen Wassergehalt von 10% oder 20%. Die eingesetzten Tenside zur Erzeugung von Kraftstoffmikroemulsionen wurden ohne Katalysator hergestellt. Die Kraftstoffmikroemulsionen wurden im Testfahrzeug BMW 530D getestet und anhand des WLTP-Zyklus unterteilt in ein Kalt- und in eine Warmphase, sowie in eine Warmphase mit abgeschalteter AGR. Analysiert wurden die CO-, HC-, NO_x- und Rußemission, wobei die Rußemissionen bezüglich der Partikelanzahl, der Größenverteilung als auch gravimetrisch untersucht wurden, zudem mit DCM in lösliche und unlösliche Fraktion getrennt und die lösliche Fraktion mit Hilfe des *Ames*-Tests auf ihre Mutagenität hin untersucht wurden. Zudem wurde noch der Kraftstoffverbrauch ausgewertet. *Menger* hat erstmals den Kraftstoffverbrauch absolut und relativ auf den Heizwert bezogen umfangreich ausgewertet. Ultimate[®] und GtL als reine Kraftstoffe zeigten einen leicht höheren Verbrauch als konventioneller Diesel, sowie auch die um den Heizwert korrigierten mikroemulgierten Kraftstoffe, wiesen einen höheren Verbrauch an Diesel auf. Dennoch konnten teilweise lastabhängig Einsparungen erreicht werden. Neben den reinen Verbrauchswerten konnte auch die vom Motor erbrachte Leistung in Bezug auf den heizwertnormierten Kraftstoffverbrauch betrachtet werden. Hier zeigten die Ergebnisse keine nennenswerte Abweichung der Kraftstoffmikroemulsionen von der Referenz. Insgesamt konnte aus den Verbrauchsergebnisse erkannt werden, dass Einsparung an Diesel möglich waren, aber nur in gewissen Lastbereichen. Dies deckt sich mit den bisherigen Erkenntnissen aus vorangegangenen Arbeiten, da ein fester Wassergehalt nur in einem bestimmten Lastbereich positive Einflüsse aufzeigt.

Die gravimetrischen Rußergebnisse ließen deutliche Unterschiede zwischen der Kalt- und der Warmphase erkennen sowie zwischen den einzelnen reinen Kraftstoffen. In der Kaltphase waren die Rußmassen fast ausnahmslos höher als in der Warmphase. Die Abschaltung der AGR bewirkte, wie erwartet, ebenfalls nahezu bei allen Kraftstoffen eine Verminderung der Rußmassen. Der Vergleich der Kraftstoffe zeigte, dass das synthetische GtL deutlich rußfreier verbrannte als Diesel und auch das Diesel Ultimate[®] wies eine Rußreduktion auf. Der Einsatz von 10% Wasser bewirkte in der Warmphase ebenfalls eine Reduktion des Rußes, wohingegen

bei 20% ein Anstieg auftrat. In der Kaltphase verschlechterten sich die Ergebnisse hingegen. Aus den Messergebnissen konnte *Menger* erkennen, dass der Wassereinsatz bei betriebswarmem Motor einen positiven Einfluss hat, bei kaltem Motor hingegen die Emission zunahm. Die Kombination aus kaltem Motor sowie einer weiteren Absenkung der Brennraumtemperatur durch das Wasser und einer somit zu niedrigeren Geschwindigkeit der radikalischen Abbaureaktion von Kohlenwasserstoffen kann die höheren Rußemissionen in der Kaltphase erklären. Aus den Ergebnissen der Extraktion mit DCM ließ sich erkennen, dass die Rußzusammensetzung sich durch den Einsatz von Wasser stark verändert hatte. Die untersuchten reinen Kraftstoffe wiesen nur einen kleinen Teil extrahierbarer Bestandteile auf, wohingegen die wasserhaltigen Kraftstoffe überwiegend Ruß aus extrahierbaren Komponenten emittiert hatten. Die mittels *Ames*-Test durchgeführten Mutagenitätsuntersuchungen zeigten zum einen deutlichen den Einfluss des Wassers auf die mutagene Wirkung des Rußes, zum anderen die Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen. GtL als auch Diesel Ultimate® wiesen signifikant geringere Mutationen auf als reiner Diesel. Der Einsatz von Wasser konnte die mutagene Wirkung noch weiter reduzieren.

Die Partikelanzahluntersuchung ergab, dass der Motor in der Kaltphase quantitativ mehr Ruß emittiert als in der Warmphasen, unabhängig vom Kraftstoff und Wassereinsatz. Dies deckte sich mit der gravimetrischen Rußzunahme. Die Abschaltung der AGR hatte unterschiedliche Wirkungen. Bei den reinen Kraftstoffen kam es teils zu einer Erhöhung teils zu einer Reduktion der Partikelanzahl, während bei den Kraftstoffmikroemulsionen die Anzahl anstieg. Der Wassereinsatz selbst bewirkte bei allen Kraftstoffmikroemulsionen eine deutliche Zunahme der Partikelanzahl. Hieraus konnte zusammen mit den gravimetrischen Ergebnissen abgeleitet werden, dass eine Änderung der Partikelgröße durch den Einsatz von Wasser induziert wurde und dass die Partikel deutlich kleiner wurden, da selbst bei einer Rußmassenreduktion die Partikelanzahl zunahm. Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung geht kongruent mit der gravimetrischen als auch der quantitativen Analyse einher. Durch den Wassereinsatz verschob sich die Partikelgrößenverteilung zu kleineren Partikeln. Dies gilt für konventionellen Diesel als auch für das GtL. Der direkte Vergleich zwischen Diesel und GtL ergab, dass bei der Verbrennung von GtL kleinere Partikel entstehen. Eine mögliche Erklärung für die Zunahme der Partikelanzahl durch eine Verschiebung zu kleineren Partikeln ergibt sich aus der Hemmung der Rußbildung bereits während der Verbrennung durch die Anwesenheit von Wasser. Eine geringere Gesamtrußmasse resultiert auch in weniger Rußmasse pro Partikel, wodurch die Partikel kleiner werden. Zudem bewirkt der bessere Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Wasser, dass eine größere Anzahl kleinerer Moleküle zur Keimbildung zur Verfügung stehen. Wenn mehr Keime zur Partikelbildung zur Verfügung stehen resultieren daraus kleinere Partikel. Unabhängig vom Kraftstoff und dem Einsatz von Wasser ergaben die Partikelgrößenverteilungen, dass die Partikel, sofern sie nicht makroskopisch agglomerieren, alveolengängig sind. Grundsätzlich zeigten die Messungen von *Menger*, wie auch schon die vorangegangenen Arbeiten, dass eine unbedingte Anpassung des Motorkennfelds an wasser-



haltige Kraftstoffe erforderlich ist, damit die positiven Effekte des Wassers ausgenutzt werden können und gleichzeitig keine neuen negativen Effekte auftreten.

Die Charakterisierung des Phasenverhaltens von Kraftstoffmikroemulsionen mit zugesetztem triblock Copolymer ergab, dass der Einsatz geringer Mengen des Copolymers eine Effizienzsteigerung bewirken kann. Der Einfluss des Copolymer in einer Kraftstoffmikroemulsionen bei der Verbrennung wurde jedoch nicht untersucht. Stattdessen wurden Vielkomponentensysteme genutzt, die einen statischen Wassergehalt hatten.

Die Resultate der Abgasmessungen zeigten eine starke Reduktion der Stickoxide, wobei eine starke Reduktion mit einem höheren Wassergehalt erreicht wurde. Ebenfalls konnte eine starke Reduktion des Rußes anhand der FSN beobachtet werden, die auch gravimetrisch verifiziert werden konnte. Auch hierbei war eine starke Reduktion mit einem höheren Wasseranteil erreichbar. Die Untersuchung der Rußpartikelanzahl zeigte hingegen keinen klaren Trend, da teilweise ein Anstieg und teilweise eine Abnahme der Partikelanzahlen beobachtet wurde. Nur bei Kraftstoffmikroemulsionen mit hohem Wassergehalt konnte analog zu den Messungen von *Menger* eine klare Zunahme der Partikelanzahl festgestellt werden. Die Ergebnisse der Rußzusammensetzung zeigte, wie auch schon bei *Wulff*, dass Ruß reinen Diesels zum überwiegenden Teil aus unlöslichen Komponenten besteht. Die Zugabe von Wasser zur Verbrennung bewirkte eine deutliche Veränderung der Rußzusammensetzung hin zu höheren Anteilen an löslichen Bestandteilen, wobei mit verstärktem Wassereinsatz auch der Anteil der löslichen Fraktion anstieg. Die HC-Emissionen stiegen durch die Zugabe von Wasser in die Verbrennung an, wie es bereits in den vorangegangenen Arbeit beobachtet wurde, allerdings bewirkte eine Steigerung der Wasserbeimischung keinen Anstieg der HC-Emissionen. Im Gegensatz zu den bisherigen Abgasuntersuchungen sanken die CO-Emissionen durch den Einsatz von Wasser und es konnte eine verstärkte Reduktion mit steigendem Wassergehalt beobachtet werden. Aus den Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera konnte das Einspritz- und Entzündungsverhalten der Kraftstoffmikroemulsionen analysiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Wasseranteil die Einspritzung und das Entzünden des Kraftstoffs beeinflusst. Mit steigendem Wassergehalt setzt eine verzögerte Entzündung ein. Zudem wird die Kraftstoffmikroemulsion strahlförmig in den Brennraum eingespritzt, wobei mit steigendem Wassergehalt die Einspritztiefe zu nahm und eine schlechtere Durchmischung des Kraftstoffgemischs mit der Luft festzustellen war. Dadurch kann es zu einer Benetzung des Kolben und der Zylinderwände kommen, so dass die Verbrennung schlechter abläuft und es deswegen vermehrt zu unvollständigen Oxidationen der Kohlenwasserstoff kommen kann, mit dem Endresultat, dass die Abgaswerte schlechter werden.

Alle bis hierhin beschriebenen Arbeiten nutzten Diesel als Kraftstoff in den jeweils formulierten Kraftstoffmikroemulsionen. *Steiding*^[129] hat das Konzept der wasserhaltigen Kraftstoffe auf Benzin (ROZ98) übertragen. Hierzu wurde zunächst nach effizienten Tensiden für Wasser-Benzin-Mikroemulsionen gesucht, die dann mit festem Wassergehalt in Prüfstandsuntersu-

chungen an einem stationären Ottomotor in festgelegten Betriebszuständen getestet wurden. Zum Einsatz kamen dabei komplexe Kraftstoffmikroemulsionen mit vielen Komponenten, die hohe Wassermengen solubilisieren konnten. Untersucht wurden die CO-, CO₂-, HC-, NO_x- und Rußemissionen.

Erste Messergebnisse zeigten einen starken Anstieg der Rußmasse als auch der Partikelanzahl, da die Tensidwahl noch nicht optimal an den Ottomotor angepasst war. Optimierte Kraftstoffmikroemulsionen zeigten in weiteren Tests eine Reduktion der Stickoxidemission bei höheren und einen Anstieg bei niedrigen Lasten. Die CO-Emissionen konnten durch den Einsatz von Wasser bei allen Lastpunkten gesenkt werden, wohingegen die CO₂-Emissionen je nach Lastpunkt niedriger oder höher ausfielen als beim Referenzbenzin. Bei den HC-Emissionen zeigte sich durch die Zugabe von Wasser ein tendenzieller Anstieg, unabhängig von der angelegten Last. Vergleichbare Ergebnisse ergaben sich bei der Partikelanzahl. Durch den Wassereinsatz stiegen die Partikelanzahlen tendenziell an. Allgemein konnte *Steiding* zeigen, dass die positiven Effekte des Wassers auf eine innermotorische Verbrennung sich auch auf Ottomotoren übertragen lassen, und dass auch hier die Parameter der Verbrennung auf Kraftstoffmikroemulsionen eingestellt werden müssen.

Aus den bisherigen Arbeit im Bereich Wasser-Diesel-Kraftstoffe und aus der Arbeit von *Steiding* im Bereich der Ottomotoren lassen sich einige grundlegende Erkenntnisse ableiten. Der Einsatz von Wasser in einer innermotorischen Verbrennung bietet das Potential die Ruß- sowie Stickoxidemissionen gleichzeitig zu senken, also den Ruß-NO_x-Trade-Off zu umgehen und parallel noch Einsparung an Kraftstoff zu erreichen, ohne das es zu einem Anstieg der CO- und HC-Emissionen kommt. Hierfür sind jedoch einige Aspekte zu beachten. Der Einsatz von Wasser muss dynamisch erfolgen, also lastabhängig, da unterschiedliche Lastbereiche einen unterschiedlichen Wasserbedarf erfordern, um eine maximale positive Wirkung des Wassers zu erreichen. Je höher die Last ist, desto höher muss die Wasserzugabe sein, wobei die Zündfähigkeit des Kraftstoffs beachtet werden muss. Der Einspritzzeitpunkt muss wassergehalts- und somit lastabhängig angepasst werden. Je höher die Last und somit auch der Wassergehalt, desto früher muss der Einspritzzeitpunkt erfolgen. Die so angepasste Zeit der Einspritzung kompensiert einen durch Wasser einsetzenden Zündverzug und ermöglicht so die zeitlich weitestgehend vollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe. Grundsätzlich sollte zum lastabhängig gesteuerten Einspritzzeitpunkt noch die AGR-Rate lastabhängig erhöht werden, um trotz die durch Wassereinsatz bereits gesenkten NO_x-Emissionen weiter zu reduzieren. Die mit der Erhöhung der AGR-Rate einhergehende Rußzunahme wird durch das Wasser kompensiert.

Aus dem bei *Maleknia*^[128] beschriebenen Einspritzverhalten lässt sich erkennen, dass eine möglichst feinteilige Mischung des Wassers im Kraftstoff vorliegen sollte, damit das Gemisch im Brennraum optimal verteilt werden kann und es nicht zur Benetzung von Kolben und Zylinderwänden kommt. Eine solche feinteilige Mischung erfordert eine sehr niedrige Grenzflächenspannung zwischen Kraftstoff und Wasser, oder eine andere Kompensation der



Grenzflächenenergie Diese kann zum einen durch hohe Scherraten bei der Mischung erreicht werden, oder zum anderen durch den Einsatz sehr effektiver Tenside. Im Optimalfall werden die grenzflächenerniedrigenden Eigenschaften des Tensids mit denen hoher Scherraten bei der Mischung kombiniert. Da die Mischungsbedingungen im Motor oftmals baulich bestimmt sind sowie einer Reihe weiterer Kriterien unterliegen und nur unter Aufwand modifiziert werden können, ist die Optimierung der TensidAuswahl praktikabler.

4.2 Nanoemulsionen – Der noch bessere Kraftstoff?

Die bisherigen Untersuchungen der wasserhaltigen Kraftstoffformulierungen mit Diesel beginnend bei *Nawrath* bis *Maleknia* und die Arbeit von *Steiding* mit Benzin haben wiederholt den positiven Einfluss von Wasser auf die innermotorische Verbrennung gezeigt (vgl. Abschnitt 4.1). Die Arbeiten hatten jeweils einen eigenen Fokus und beschrieben verschiedene Aspekte der gleichen Thematik, hatten aber als gemeinsamen Nenner die Verwendung von Kraftstoffmikroemulsionen. Diese waren zwar, wie eingangs schon erwähnt, effizient und konnten hohe Wassergehalte aufnehmen, waren aber auch von der Zusammensetzung komplex, hatten in der Regel einen festen Wassergehalt und bedurften eines hohen Tensidanteils. Eine Vereinfachung der Systeme auf drei bis vier Komponenten (Wasser, Kraftstoff und ein bis zwei Tenside) ist durch den Einsatz von Nanoemulsionen möglich. Zudem zeichnen sich Nanoemulsion durch einen potentiell geringeren Tensidanteil aus und können mit einem variablen Anteil an Wasser hergestellt werden. Genauso wie bei Mikroemulsionen können nanometergroße Strukturen ausgebildet werden. Nachteilig ist, dass sie im Gegensatz zu Mikroemulsionen nicht thermodynamisch sondern nur kinetisch stabil sind, also eine Alterung einsetzt. Die Alterung kann hierbei von Minuten bis hin zu Stunden oder Tagen und Wochen dauern und ist abhängig von der Zusammensetzung, der ausgebildeten Strukturgröße als auch der Temperatur. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Systeme bedurften nur einer kurzzeitigen Stabilität, da sie für die Anwendung im Testfahrzeug on-board gemischt und dann in den Motor eingespritzt werden sollten. Der Fokus der Arbeit lag daher auf dem Erreichen kleiner Strukturgrößen um bei Einsatz im Motor eine bessere Verbrennung zu ermöglichen, als eine lange Stabilität zu gewährleisten.

Die Erzeugung von Nanoemulsionen kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden (vgl. Abschnitt 2.7). Da das Testfahrzeug zwar über einen Emulsionskreislauf mit Hochdruckpumpe und auch über einen Mischer, jedoch nicht über einen Hochdruckhomogenisator verfügte, der hohe Scherkräfte erzeugt, wurde bei der Synthese der Nanoemulsion der Schwerpunkt auf die Erzeugung mittels Niedrigenergiemethoden gelegt. Im Zuge dessen wurde systematisch eine Reihe von Methoden zur Nanoemulsionserzeugung getestet. Bevor dies jedoch geschehen konnte, mussten vorab grundlegende Aspekte betrachtet werden.

4.3 Systemoptimierung – Es geht auch einfacher

Die in dieser Arbeit untersuchten Emulsionssysteme schließen an die Erkenntnisse der vorigen Arbeiten an. Auch wenn die bisherigen Systeme effizient waren und es ermöglichten hohe Wassergehalte zu solubilisieren, so bestand dennoch Optimierungspotential. Oftmals bestanden diese Systeme aus vielen Komponenten, womit Nachteile einhergehen. Der Einfluss einer Modifikationen einzelner Parameter oder der Austausch einer Komponente konnte nur schwer vorhergesehen werden. Zudem muss beim Einsatz vieler Komponenten sicher gestellt werden, dass der Motor für jede ausgelegt ist. Des Weiteren gibt es neben den chemisch-physikalischen noch ökologische und ökonomische Aspekte zu beachten. Alle verwendeten Bestandteile sollten möglichst kostengünstig und ökologisch nachhaltig sein. Aus diesen Gründen ist es nur logisch die Komponentenanzahl möglichst auf ein benötigtes Minimum zu reduzieren. Für eine Kraftstoffmikroemulsion sind das drei; Wasser, Kraftstoff und Tensid. Daher lag der Fokus der Arbeit zu Beginn darauf, nur mit Wasser, Diesel und Tensiden effiziente Kraftstoffmikroemulsionssysteme zu entwickeln. Die Kriterien, die die Tenside erfüllen sollten, waren eine hohe Effizienz im motornahen Temperaturbereich von 60 bis 80 °C (maximal 5% Tensid), eine stickstofffreie Zusammensetzung, um bei der Verbrennung kein Brennstoff-NO_x zu erzeugen, sowie möglichst eine katalysatorfreie Herstellung, um keine zusätzlichen anorganischen Keime für potentielle Rußpartikel in die Verbrennung einzutragen. Zudem sollten die Tenside wenn möglich aus regenerativen Edukten stammen und bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand einnehmen. Aus der Literatur und den Arbeiten von *Steiding* ist bekannt, dass die Alkylkette des Tensids in etwa vergleichbar lang sein sollte wie die Kraftstoffmoleküle, um optimal zu verbrennen. Da Diesel gemittelt ungefähr *n*-Decan entspricht und aus der Literatur bekannt ist, dass Tenside mit einer längeren Alkylkette effizienter als kürzerkettige Tenside sind, wurde in dieser Arbeit ein Fokus auf Tenside mit einer Alkylkettenlänge von 12 bis 18 Atomen gelegt. In Abbildung 4.1 ist der Einfluss des Diesels auf das Phasenverhalten der reinen Tenside C₁₂E₅, C₁₂E₆, C₁₆E₆ und C₁₆E₈ bei $\alpha = 0.50$ gezeigt. Die \tilde{X} -Punkte liegen in der Reihenfolge der genannten Tenside bei $\tilde{T} \approx 29^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.083$, $\tilde{T} \approx 46^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.11$, $\tilde{T} \approx 26^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.038$ sowie $\tilde{T} \approx 46^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.038$. Die Lage der T - γ -Schnitt entspricht dem aus der Literatur ableitbaren Erwartungen (vgl. Abbildung 2.15). Die Phasengrenzen der T - γ -Schnitt verlaufen nicht symmetrisch um \tilde{T} , sondern sind mit abnehmendem Tensidgehalt nach unten verschoben. Dies resultiert aus der Additivierung des Diesels, da die Additive hydrophiler als die reinen Kohlenwasserstoffe des Diesels sind. Dadurch wird der Diesel hydrophiler und mit Verringerung von γ kommt es zum einem „inversen Extraktionseffekt“. Anstatt wie beim hydrophoben Extraktionseffekt hydrophobere Tensidbestandteile monomer ins Öl zu extrahieren, werden kurzkettigere und somit weniger hydrophobe Dieselbestandteile an die Grenzfläche extrahiert bzw. adsorbiert, wodurch die weniger hydrophob wird und die Phasengrenzen zu tiefen Temperaturen verschoben werden (vgl. Abbildung 2.16). Zusätzlich ist der T - γ -Schnitt des gleichen Systems anstatt mit Diesel mit GtL eingezeichnet, dessen \tilde{X} -Punkt ungefähr bei $\tilde{T} = 47^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.039$ liegt. Somit ist der Punkt um ca. 20 °C zu



höheren Temperaturen verschoben, die Effizienz jedoch gleich geblieben. Diese Verschiebung deutet darauf hin, dass GtL im Mittel aus langkettigeren Kohlenwasserstoffen besteht als Diesel, wobei die Additive des Diesel die Lage der Phasengrenzen ebenfalls beeinflussen und lamellare Phasen unterdrücken können. Der Verlauf der Phasengrenzen mit GtL ist nahezu symmetrisch, was darauf hinweist, dass GtL effektiv unadditiviert ist und nur aus Aliphaten besteht.

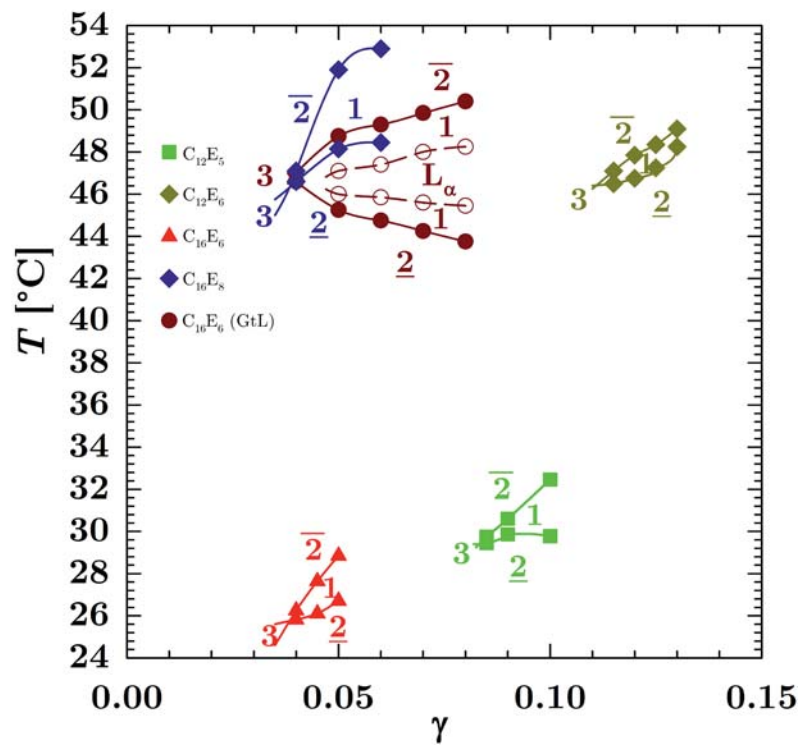


Abbildung 4.1: Vergleich des Phasenverhaltens reiner Tenside im Diesel bei $\alpha = 0.50$. Die \tilde{X} -Punkte liegen bei $\tilde{T} \approx 29^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.083$ für C_{12}E_5 , $\tilde{T} \approx 46^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.11$ für C_{12}E_6 , $\tilde{T} \approx 26^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.038$ für C_{16}E_6 sowie $\tilde{T} \approx 46^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.038$ für C_{16}E_8 . Zusätzlich ist der T - γ -Schnitt mit GtL als Öl eingezeichnet mit einem \tilde{X} -Punkt bei ca. $\tilde{T} = 47^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.039$. Die Lage der T - γ -Schnitt entspricht den Erwartungen aus der Literatur^[159]. Die Additivierung des Diesel bewirkt eine Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen mit abnehmendem Tensidgehalt und es treten keine lamellare Phasen auf. Das System mit GtL weist hingegen einen symmetrischen Phasengrenzenverlauf auf.

Des weiteren sollte anhand des bereits bekannten Tensids Lutensol TO5[®] (*iso*- C_{13}E_5) Diesel, GtL als auch BtL bei $\alpha = 0.50$ in Hinsicht auf das Phasenverhalten für technische Tenside mit reinen n -Alkanen in einem T - γ -Schnitt verglichen werden. Anhand von Abbildung 4.2 lässt sich erkennen, dass die Kraftstoffe Diesel sich mit n -Decan und GtL sowie BtL mit n -Dodecan in Bezug auf ihr Phasenverhalten beschreiben lassen. Dies bestätigt, dass GtL langkettiger ist als Diesel. Dennoch handelt es sich nur um Näherungen und in Systemen mit anderer Zusammensetzung und anderen Parameter kann das Phasenverhalten entsprechend verändert ausfallen.

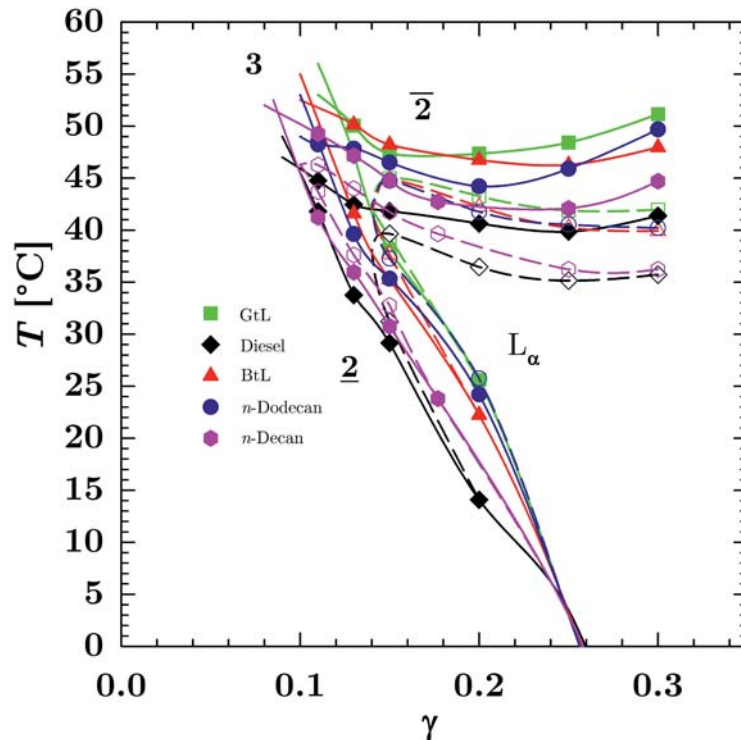


Abbildung 4.2: Vergleich der Kraftstoffe Diesel, GtL und BtL mit reinen *n*-Alkanen im System Wasser – Kraftstoff – Lutensol TO5[®]. Anhand des Phasengrenzverlauf lassen sich die Kraftstoffe GtL und BtL allgemein mit *n*-Dodecan und konventioneller Diesel mit *n*-Decan nähern.

Zudem zeigten die Untersuchung dieser Systeme, dass es selbst in einem System mit einem nicht optimiertem Tensid bei einem hohen Wassergehalt möglich ist, stabile Mikroemulsionen auszubilden, wenn auch etwas unterhalb des angestrebten Temperaturbereichs und mit gut 10% Tensidanteil. Ausgehend von diesem System sollte die Optimierung der Tensidauswahl anhand weiterer *T*- γ -Schnitte erfolgen. Zu Vergleichszwecken wurde dabei zu Beginn $\alpha = 0.50$ und als Kraftstoff konventioneller Diesel gewählt.

4.3.1 Einfluss der Tenside auf Dieselkraftstoff

Die Lage des Systems Wasser – Diesel – Lutensol TO5[®] liegt unterhalb des gewünschten Temperaturbereichs, weswegen die Wahl weiterer Tenside auf Hydrophilere fiel. Hierbei handelte es sich um die Tenside TWEEN 80[®], Tween 85[®], Merpoxen 200[®], Walloxen OFS 120[®], Walloxen T110[®], Walloxen SP 200[®] und Walloxen TR 90[®]. Da die maximale Komponentenanzahl möglichst gering gehalten werden sollte wurde auf eine δ -Variation verzichtet und das Lutensol TO5[®] jeweils vollsubstituiert. Die zuerst gewählten Tenside waren deutlich hydrophiler als Lutensol TO5[®] und verschoben die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen, allerdings immer über 100 °C und somit außerhalb des relevanten Bereichs. Deswegen wurden noch weitere hydrophobere Tenside untersucht, damit das System unterhalb von 100 °C lag. Es wurde ebenfalls eine Vollsubstituion des Lutensol TO5[®] vorgenommen. Bei diesen Tensiden wurden die Phasengrenzen jedoch soweit zu tieferen Temperaturen verschoben,



dass die Phasengrenzen unterhalb von 0 °C lag. Anhand der bisher ausgewählten Tenside zeigte sich das Problem, dass sich mit nur einem Tensid kaum Systeme formulieren lassen, die im angestrebten Temperaturbereich liegen. Eine Kombination zweier Tenside ermöglicht es durch eine δ -Variation das System so einzustellen, dass der T - γ -Schnitt im Messbereich liegt. Da die bis zu diesem Zeitpunkte getesteten Tenside entweder zu hydrophil oder zu hydrophob waren, wurden die nächsten Tenside zusätzlich anhand des HLB-Werts ausgesucht. Untersucht wurden daraufhin Walloxen SP 50[®], Walloxen OFS 100[®], Walloxen TR 60[®] und Dehydol LT 6 und LT 7[®]. Die T - γ -Schnitte dieser Tenside lagen im untersuchbaren Bereich. Um die Phasengrenzen der Systeme Richtung des gewünschten Temperaturbereichs zu verschieben wurde α auf 0.790 erhöht. Eine Erhöhung des Ölteils im System von $\alpha = 0.50$ entspricht zudem einer deutlich realistischeren Zusammensetzung für spätere Einsätze als Kraftstoff. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht der Tenside gegeben, die zu hydrophil oder zu hydrophob waren, bzw. die potentiell den Anforderungen entsprechen. Die bisher ungeeigneten Tenside können dennoch genutzt werden, wenn sie in entsprechend geringen Mengen als Cotensid eingesetzt werden.

Tabelle 4.1: Übersicht der untersuchten Tenside.

Handelsname	Struktur	Lage des T - γ -Schnitts
TWEEN 80 [®]	Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonooleat	oberhalb von 100 °C
TWEEN 85 [®]	Polyoxyethylen-(20)-sorbitantrioleat	oberhalb von 100 °C
Merpoxen SMS 200 [®]	Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonostearat	oberhalb von 100 °C
Walloxen OFS 120 [®]	Ölsäure-12-polyglykoether	oberhalb von 100 °C
Walloxen T 110 [®]	Cetylsterylalkohol-11-polyglykoether	oberhalb von 100 °C
Walloxen SP 200 [®]	Oleylcetylalkohol-20-polyglykoether	oberhalb von 100 °C
Walloxen TR 90 [®]	<i>iso</i> -Tridecylalkohol-9-polyglykoether	oberhalb von 100 °C
Walloxen TR 40 [®]	<i>iso</i> -Tridecylalkohol-4-polyglykoether	unterhalb von 0 °C
SMO	Sorbitanmonooleat	unterhalb von 0 °C
Walloxen OFS 60 [®]	Ölsäure-6-polyglykoether	unterhalb von 0 °C
Walloxen T 30 [®]	Cetylsterylalkohol-3-polyglykoether	unterhalb von 0 °C
Lutensol TO5 [®]	<i>iso</i> -Tridecylalkohol-5-polyglykoether	$\tilde{T} \approx 52$ °C, $\tilde{\gamma} \approx 0.10$
Walloxen SP 50 [®]	Oleylcetylalkohol-5-polyglykoether	$\tilde{T} \approx 45$ °C, $\tilde{\gamma} \approx 0.117$
Walloxen OFS 100 [®]	Ölsäure-10-polyglykoether	$\tilde{T} \approx 71$ °C, $\tilde{\gamma} \approx 0.170$
Walloxen TR 60 [®]	<i>iso</i> -Tridecylalkohol-6-polyglykoether	$\tilde{T} \approx 64$ °C, $\tilde{\gamma} \approx 0.120$
Dehydol LT 6 [®]	$C_{12-18}E_6$	$\tilde{T} \approx 63$ °C, $\tilde{\gamma} \approx 0.10$
Dehydol LT 7 [®]	$C_{12-18}E_7$	$\tilde{T} \approx 76$ °C, $\tilde{\gamma} \approx 0.085$

In Abbildung 4.3 ist der T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Walloxen SP 50[®] ($C_{16}C_{18}E_5$) bei $\alpha = 0.790$ dargestellt.

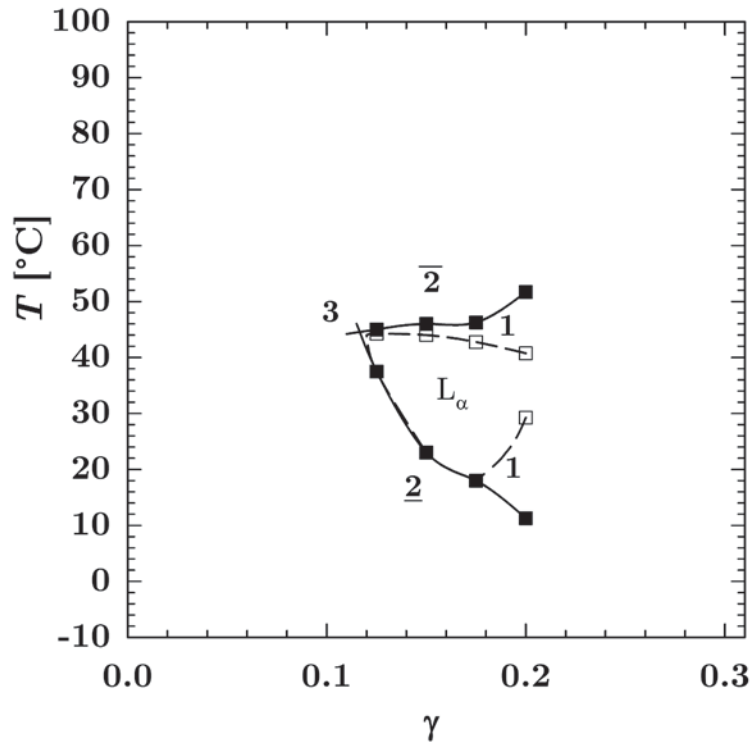


Abbildung 4.3: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Walloxen SP 50[®] ($C_{16}C_{18}E_5$) bei $\alpha = 0.790$. Das System weist eine ausgeprägte lamellare Phase auf und die Phasengrenzen liegen im gemessenen Bereich deutlich unterhalb von 60 °C. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{T} \approx 45$ °C und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.117$.

Das System zeigt, wie bei nichtionischen Tensiden üblich, einen $\underline{2}$ bei tiefen und $\bar{2}$ -Zustand bei hohen Temperaturen. Im Temperaturbereich von knapp 20 bis etwas mehr als 40 °C gibt es eine lamellare Phase, die bis nahe an den \tilde{X} -Punkt reicht und sich mit zunehmendem γ zu schließen scheint. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{T} = 45$ °C und $\tilde{\gamma} = 0.117$. Obwohl das System bereits mit $\alpha = 0.790$ untersucht wurde, liegen die Phasengrenzen unterhalb des anvisierten Bereichs. Außerdem war das System zu ineffizient und wurde daher nicht weiter untersucht. Als nächstes Tensid wurde das Walloxen OFS 100[®] zusammen mit Wasser und Diesel getestet, ebenfalls bei $\alpha = 0.790$. Der dazugehörige T - γ -Schnitt ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Der Einsatz von Walloxen OFS 100[®] bewirkt eine deutliche Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen, so dass der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{T} \approx 71$ °C und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.170$ liegt. Innerhalb des Einphasengebiets gibt es eine lamellare Phase, die sich jedoch vor dem \tilde{X} -Punkt schließt. Das System wurde ebenfalls nicht weiter untersucht, obwohl das System im gewünschten Temperaturbereich lag, da die Effizienz noch geringer als beim Walloxen SP 50[®] war.

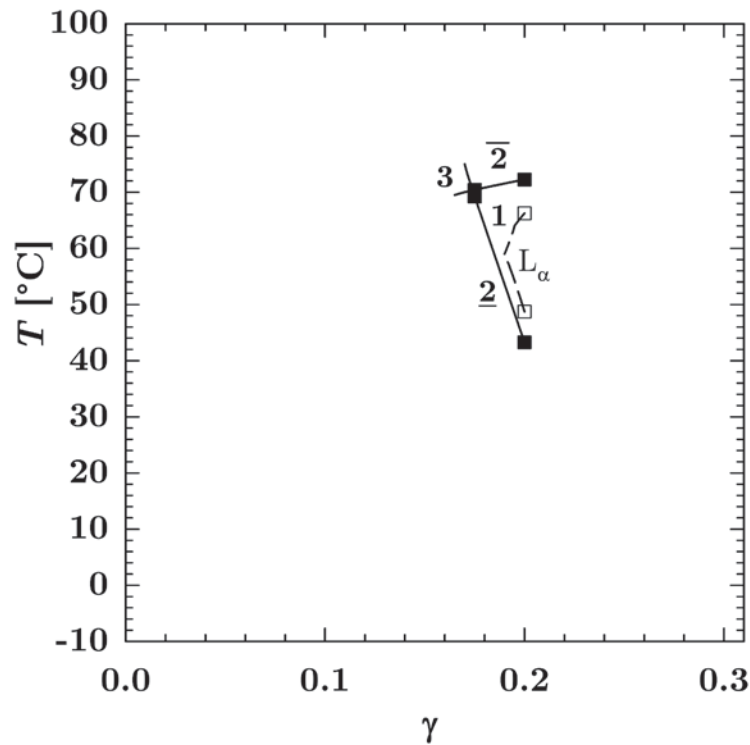


Abbildung 4.4: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Walloxen OFS 100[®] bei $\alpha = 0.790$. Das System weist eine lamellare Phase auf. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{T} \approx 71$ °C und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.170$.

Das Tensid Walloxen TR 60[®] (*iso*-C₁₃E₆) wurde als nächstes charakterisiert und der vermessene T - γ -Schnitt ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Über den nahezu gesamten vermessenen Bereich erstreckt sich ein lamellares Gebiet, dass sich erst kurz vor dem \tilde{X} -Punkt schließt. Dieser liegt bei $\tilde{T} \approx 64$ °C und $\tilde{\gamma} \approx 0.120$. Durch den Einsatz des Walloxen TR 60[®] lag das System im angestrebten Temperaturbereich, war jedoch ebenfalls zu ineffizient. Um die Effizienz zu verbessern wurde als nächstes Tenside mit einer längere Alkylkette ausgewählt und zudem ein vergleichbarer Ethoxylierungsgrad gewählt, damit die T - γ -Schnitt nicht unterhalb des anvisierten Temperaturbereichs liegen.

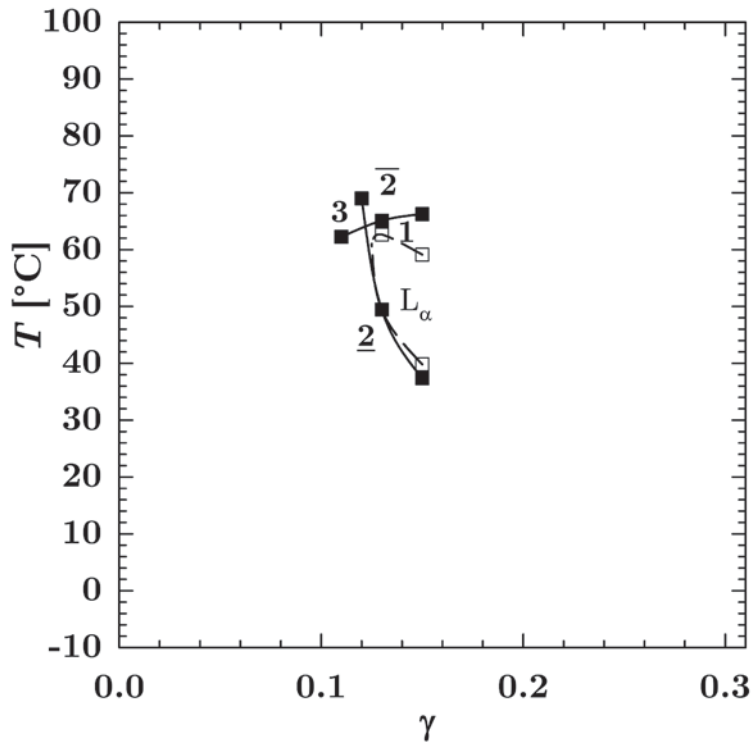


Abbildung 4.5: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Walloxen TR 60[®] ($iso-C_{13}E_6$) bei $\alpha = 0.790$. Das System weist eine lamellare Phase auf und der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{T} \approx 64^\circ\text{C}$ und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.120$.

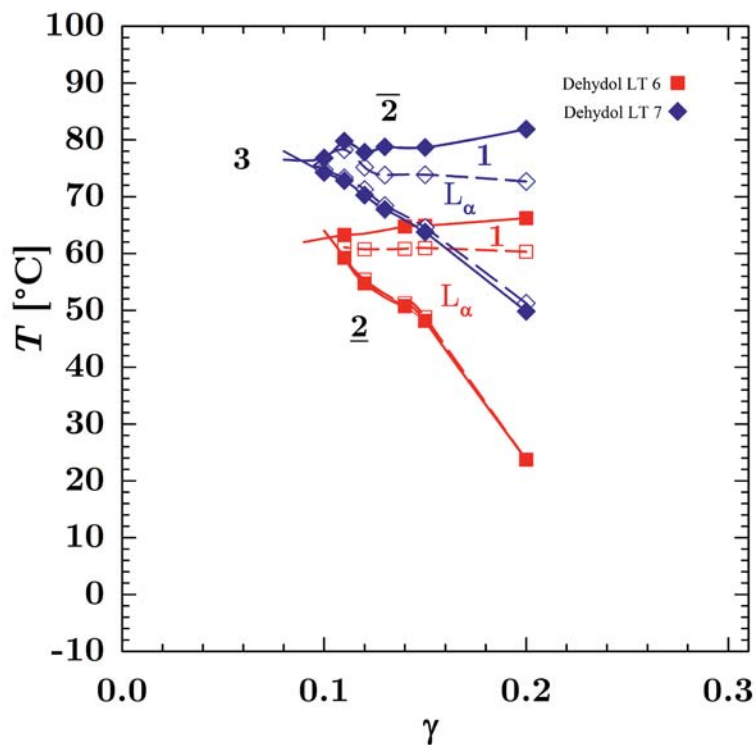


Abbildung 4.6: T - γ -Schnitte des Systems Wasser – Diesel – Dehydol LT 6 ($C_{12-18}E_6$) und LT 7[®] ($C_{12-18}E_7$) bei $\alpha = 0.790$. Beide Systeme weisen ausgeprägte lamellare Phasen auf und einen ähnlichen Verlauf der Phasengrenzen. Die \tilde{X} -Punkte liegen bei $\tilde{T} \approx 63^\circ\text{C}$ und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.10$ für LT 6 und bei $\tilde{T} \approx 76^\circ\text{C}$ und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.085$ für LT 7.



In Abbildung 4.6 sind die T - γ -Schnitte der Systeme Wasser – Diesel – Dehydol LT 6[®] bzw. LT 7[®] abgebildet. Da sich bereits mit LT 6 ($C_{12-18}E_6$) gute Ergebnisse erzielen ließen wurde auch LT 7 ($C_{12-18}E_7$) erforscht. Beide Tenside zeigen ein ähnliches Phasenverhalten, wobei die obere Phasengrenze flacher verläuft und die untere steiler. In beiden Systemen gibt es jeweils eine ausgeprägte lamellare Phase, die unmittelbar an der unteren Phasengrenze beginnt, aber nicht bis zur oberen Phasengrenze reicht und sich erst knapp vor dem \tilde{X} -Punkt schließt. Diese liegen bei $\tilde{T} \approx 63^\circ\text{C}$ und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.10$ für LT 6 und bei $\tilde{T} \approx 76^\circ\text{C}$ und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.085$ für LT 7. Obwohl LT 7 das höher ethoxylierte und somit hydrophilere Tensid ist, und wie literaturerwartet der T - γ -Schnitt bei höheren Temperaturen liegt, ist es auch das effizientere. Eine mögliche Erklärung hierfür können die hydrophilen Additive des Diesels sein, die eine bessere Wechselwirkung mit dem hydrophileren LT 7 ermöglichen. Bei beiden Zusammensetzungen liegen die Phasengrenzen im angestrebten Temperaturbereich und da es sich um die bisher effizientesten Tenside handelte, wurde diese ebenfalls mit GtL anstatt mit Diesel bei gleichem α untersucht. Die vermessenen Phasengrenzen sind nachfolgend in Abbildung 4.7 aufgezeigt.

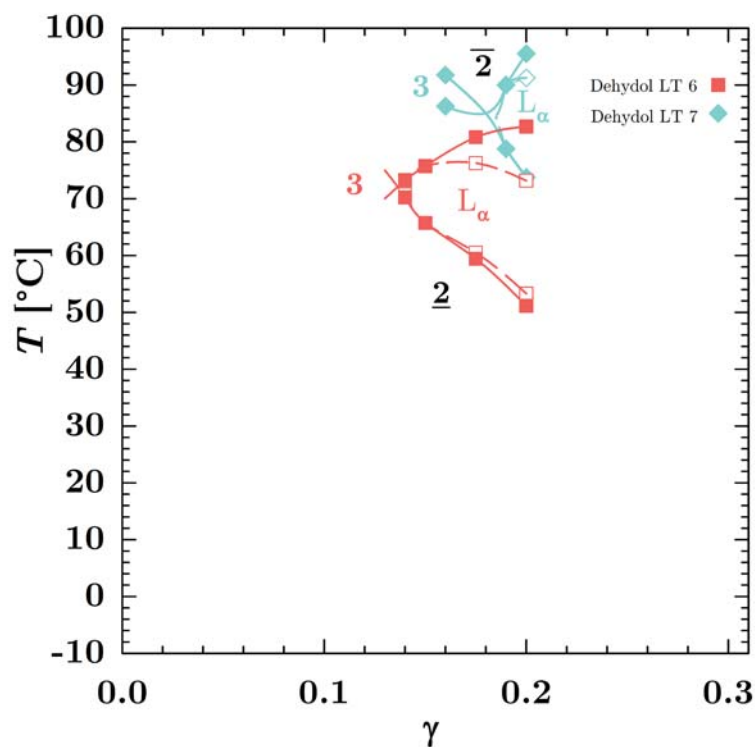


Abbildung 4.7: T - γ -Schnitte des Systems Wasser – GtL – Dehydol LT 6 ($C_{12-18}E_6$) und LT 7[®] ($C_{12-18}E_7$) bei $\alpha = 0.790$. Beide Systeme weisen ausgeprägte lamellare Phasen auf und einen ähnlichen Verlauf der Phasengrenzen. Die \tilde{X} -Punkte liegen bei $\tilde{T} \approx 72^\circ\text{C}$ und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.135$ für LT 6 und bei $\tilde{T} \approx 85^\circ\text{C}$ und bei $\tilde{\gamma} \approx 0.179$ für LT 7.

Wie auch beim System mit Diesel in Abbildung 4.6 breitet sich über den nahezu gesamten vermessenen Bereich eine lamellare Phase innerhalb des Einphasengebiets aus. Diese beginnt jeweils direkt an der unteren Phasengrenze und reicht bis in die Nähe der oberen Phasengrenzen. Zudem erstreckt sie sich bis in fast an den Effizienzpunkt, welcher bei $\tilde{T} \approx 72^\circ\text{C}$

und $\tilde{\gamma} \approx 0.135$ für LT 6 sowie bei $\tilde{T} \approx 85^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.179$ für LT 7 ist. Im Gegensatz zum Diesel-System ist hier das hydrophobere Tensid auch das effizientere und die Phasengrenzen liegen erwartungsgemäß tiefer. Das deutet darauf hin, dass die Additive des Diesels tatsächlich die Wechselwirkung mit dem Tensid positiv beeinflussen. Insgesamt zeigt sich im Vergleich, dass die Tenside LT 6 und LT 7 für Diesel besser geeignet sind als für GtL, da die Effizienz höher ist.

4.3.2 GtL als saubere Alternative zum Diesel

Da mit Dehydol LT 7[®] bereits ein brauchbares Tensid für Diesel gefunden wurde, dieses jedoch mit GtL weniger effizient ist, folgte analog ein Tensidscreening für GtL. Charakterisiert wurden im System Wasser – GtL – Tensid bei $\alpha = 0.79$ die Tenside Walloxen OFS 60[®] (Ölsäure-6-polyglykolester), Walloxen SP 50 PF[®] ($\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_5$), Dehydol LT 5[®] ($\text{C}_{12-18}\text{E}_5$) sowie Walloxen SH55/95PF[®] ($\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_5$), beginnend mit OFS 60. In Abbildung 4.8 ist der T - γ -Schnitt gezeigt. Innerhalb des Einphasengebiets erstreckt sich über weite Teile eine lamellar Phase, bis in die Nähe des \tilde{X} -Punkts. Die Phasengrenzen liegen deutlich unterhalb des gewünschten Bereichs und die Effizienz beträgt $\tilde{\gamma} \approx 0.125$ und \tilde{T} ist ca. 42°C . Wie bereits bei den Messungen mit Diesel erwies sich OFS 60 als zu ineffizient. Dies kann an der effektiv noch vorhandenen Carboxygruppe liegen.

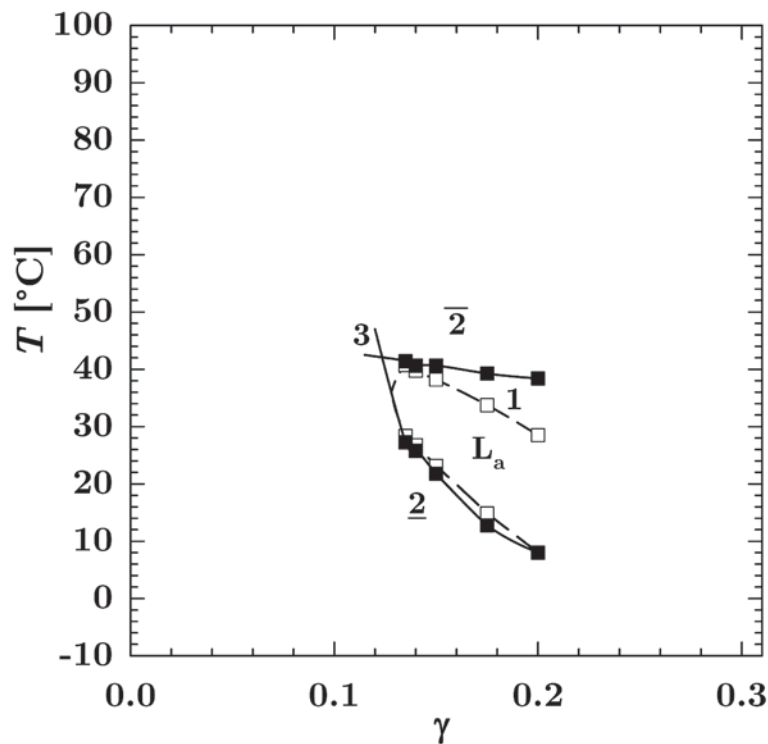


Abbildung 4.8: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Walloxen OFS 60[®] bei $\alpha = 0.79$. Das System weist eine ausgeprägte lamellare Phase auf und der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{T} \approx 42^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.125$.



Als nächstes wurde Dehydol LT 5[®] charakterisiert und der vermessene T - γ -Schnitt ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Phasengrenzen zeigen im Vergleich zum OFS 60 deutlich zu höheren Temperaturen verschobenes Phasenverhalten. Wie beim OFS 60 ist das Einphasengebiet fast vollständig mit einem lamellaren Bereich überlagert. Der \tilde{X} -Punkt ist gegeben durch $\tilde{T} \approx 65^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.105$. Auch wenn die Phasengrenzen schon teilweise im gewünschten Bereich sind, so ist die Effizienz zu gering.

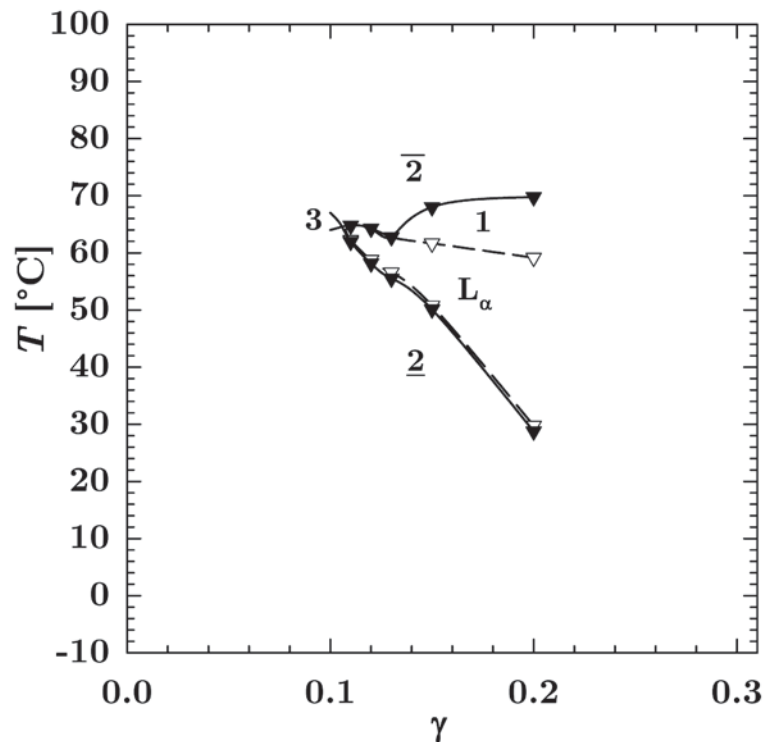


Abbildung 4.9: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Dehydol LT 5[®] mit $\alpha = 0.79$. Über nahezu den gesamten vermessenen Bereich erstreckt sich eine lamellare Phase. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{T} \approx 65^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.105$. (Vermessen von *S. Nixdorf*).

Als drittes Tensid wurde Walloxen SP 50 PF[®] charakterisiert (vgl. Abbildung 4.10), dessen Einsatz eine deutliche Effizienzsteigerung bewirkte, bei gleichzeitig nur minimaler Absenkung der Temperaturlage, so dass \tilde{X} bei ca. 60°C und $\tilde{\gamma} = 0.075$ liegt. Wie auch bei den Tensiden LT 6 und LT 7 gibt es einen bezeichnendes lamellares Gebiet, das sich vor allem im Bereich der unteren Phasengrenze befindet. Obwohl die Effizienz des Systems gut ist, liegen die Phasengrenzen nicht im anvisiertem Temperaturbereich. Dennoch zeigte sich an dem T - γ -Schnitt, wie auch an den Messungen mit LT 5 bis LT 7, dass die Kombination aus möglichst langer Alkylkette und einem Ethoxygruppenanzahl von ca. 6 für die Tenside bezüglich der Anforderungen bisher am besten geeignet ist.

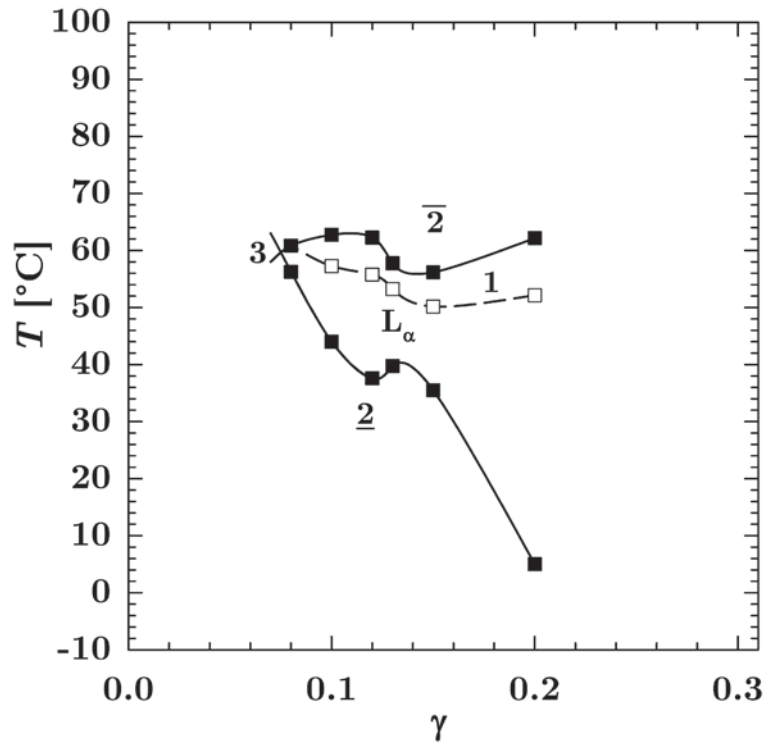


Abbildung 4.10: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Walloxen SP 50 PF[®] mit $\alpha = 0.79$. Es erstreckt sich ein lamellares Gebiet über fast das gesamte Einphasengebiet, bis zum \tilde{X} -Punkt. Dieser ist bei $\tilde{T} \approx 60\text{ °C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.075$. (Vermessen von *S. Nixdorf*).

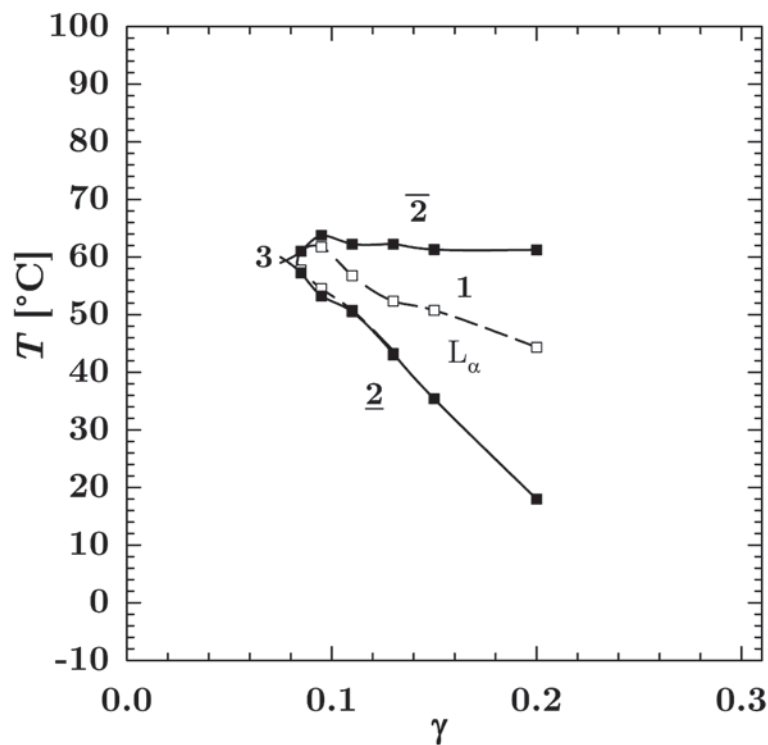


Abbildung 4.11: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Walloxen SH 55/95PF[®] bei $\alpha = 0.79$. Das System hat im Bereich der unteren Phasengrenze eine lamellare Phase, die sich bis in die Nähe des \tilde{X} -Punkts ausbreitet. Dieses ergibt sich aus $\tilde{T} \approx 60\text{ °C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.077$. (Vermessen von *S. Nixdorf*)



Als letztes wurde das Tensid Walloxen SH55/95PF[®] untersucht. Es hat die gleiche C_iE_j-Nomenklatur wie Walloxen SP 50 PF[®], C₁₆E₁₈E₅, und wurde wie dieses auch teilweise pflanzlichen Edukten hergestellt, war jedoch bei Raumtemperatur eine klare Flüssigkeit, während das SP 50 PF zum Teil bereits auskristallisierte. In Abbildung 4.11 ist der T - γ -Schnitt gezeigt. Der Phasengrenzenverlauf ist dem des SP50 PF sehr ähnlich. Es gibt ebenfalls eine ausgedehnte lamellare Phase, die sich im Bereich der unteren Phasengrenze erstreckt und bis zum \tilde{X} -Punkt reicht. Dieses liegt bei $\tilde{T} \approx 60^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.077$.

Die Abbildungen 4.3 bis 4.11 sowie die Reihe getesteter Tenside, die außerhalb des messbaren Bereichs lagen, zeigen das eine Formulierung von Systemen, die den Anforderungen gerecht werden, mit nur einem Tensid schwierig ist. Zudem zeigte der Vergleich der Systeme in den Abbildungen 4.6 und 4.7, dass ein Tensid für Dieselmikroemulsionen geeignet sein kann, aber für GtL nicht. Da zum einen der Fokus dieser Arbeit auf GtL lag und es sich zum anderen bei Diesel um ein hochkomplexes Gemisch aus Kohlenwasserstoffen verschiedensten Typs mit Additiven handelt, GtL im Vergleich damit aber nur ein „einfaches Alkangemisch“ ist, wurde die weitere Charakterisierung der Tenside mit GtL durchgeführt. Gerade die dem Diesel zugesetzten Additive sind im Verhältnis zu den Kohlenwasserstoffen hydrophil und besitzen zum Teil amphiphilen Charakter. Auf diese Weise können sie die Lage der T - γ -Schnitte signifikant beeinflussen.

Die beiden mit GtL und LT 6 bzw. LT 7 vermessenen Systeme (vgl. Abbildungen 4.6 und 4.7) liegen im gewollten Temperaturbereich, sind jedoch nicht sehr effizient. Da das System mit LT 7 schon bei hohen Temperaturen liegt, wurde es mit einem zweiten, hydrophoberen Tensid versetzt, um so die Effizienz zu steigern, ohne den angestrebten Temperaturbereich wieder zu verlassen. Da sich Tenside der Struktur C₁₆C₁₈E_j als effizient erwiesen haben, wurde von diesen zwei ausgewählt, einmal das Walloxen SH55/95PF[®] (C₁₆E₁₈E₅), da es im Gegensatz zu SP 50 PF vollständig flüssig ist und das Walloxen SH20[®] (C₁₆E₁₈E₂). Für das SH55/95PF wurde eine δ -Variation im System Wasser- GtL - Tenside bei $\alpha = 0.79$ mit $\delta = 0.25, 0.50, 0.75$ und 0.90 durchgeführt. Die T - γ -Schnitt sind in Abbildung 4.12 zusammen mit den beiden jeweils nicht gemischten Tensiden dargestellt. Ausgehend vom System mit reinem LT 7 ($\delta_{\text{SH50}} = 0.0$) bewirkt die Zugabe des hydrophoberen SH55/95PF eine deutliche Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen. Dabei wird der \tilde{X} -Punkt von ca. 85°C und $\tilde{\gamma} = 0.179$ bei $\delta_{\text{SH50}} = 0.0$ auf ca. 60°C und $\tilde{\gamma} = 0.077$ bei $\delta_{\text{SH50}} = 1.0$ verschoben. Somit betragen $\Delta\tilde{T} \approx 25^\circ\text{C}$ und $\Delta\tilde{\gamma} \approx 0.102$.

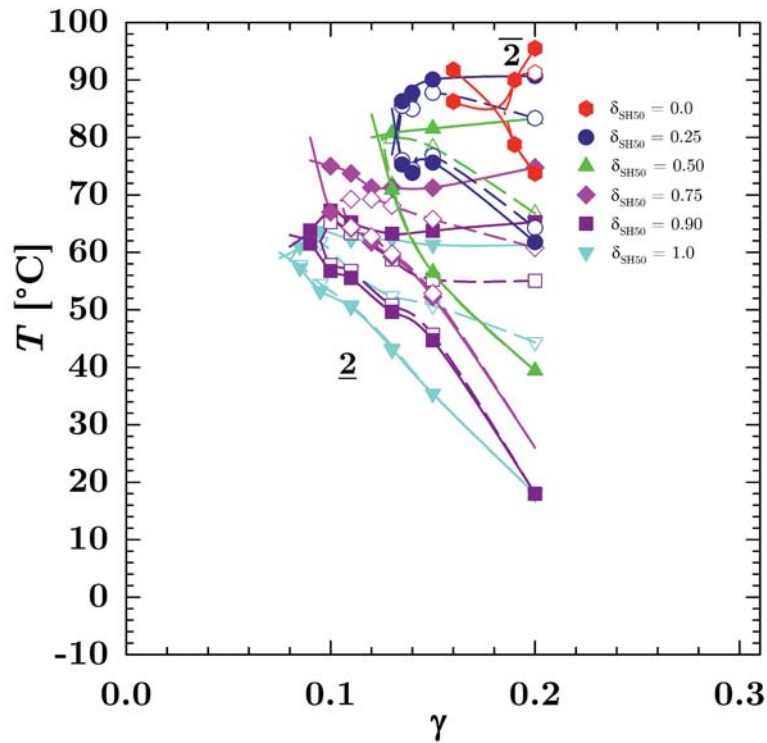


Abbildung 4.12: Übersicht der T - γ -Schnitte des Systems Wasser – GtL – Dehydrol LT 7/Walloxen SH 55/95PF[®] bei $\alpha = 0.79$. Die Zugabe von SH 55/95PF bewirkt eine Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen und kleineren γ -Werten. (Vermessen von *S. Nixdorf*)

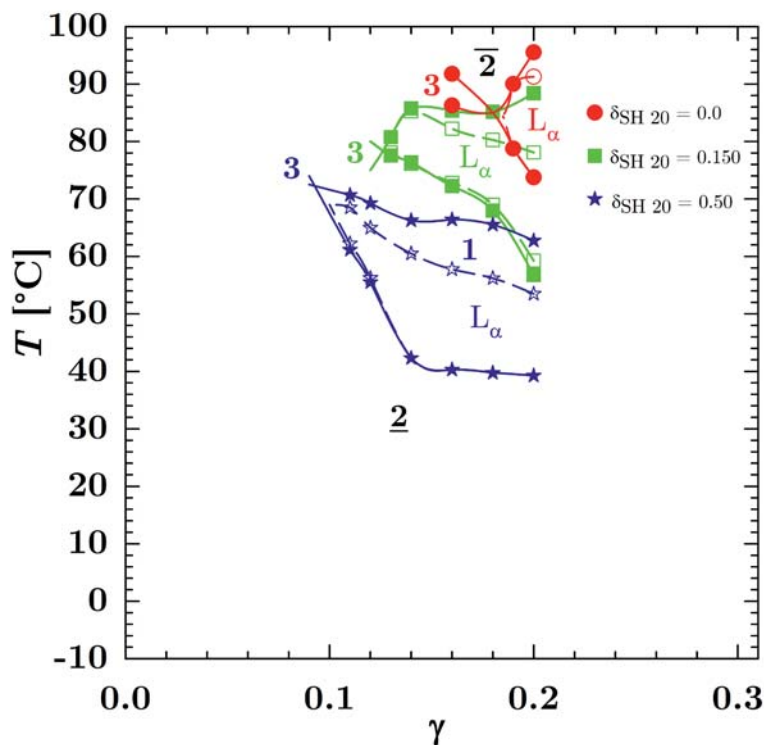


Abbildung 4.13: T - γ -Schnitte des Systems Wasser – GtL – Dehydrol LT 7/Walloxen SH 20[®] ($C_{16}C_{18}E_6$) bei $\alpha = 0.790$. Das Einphasengebiet ist fast vollständig mit einer lamellaren Phase überlagert. Der \tilde{X} -Punkt für $\delta = 0.150$ liegt bei $\tilde{T} \approx 78$ °C und $\tilde{\gamma} \approx 0.125$.



Das SH 20 PF wurde mit einem Cotensidanteil δ von 0.150, 0.50 und 1.0 zugesetzt. Die T - γ -Schnitte sind in Abbildung 4.13 abgebildet. Das System nur mit SH 20 PF konnte nicht vermessen werden, da bei 0°C der $\bar{2}$ -Zustand vorlag. Die Zugabe des deutlich hydrophoberen Tensids bewirkt grundsätzlich eine starke Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Verschiebung der Phasengrenzen zu tiefen Temperaturen. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\delta = 0.150$ bei $\tilde{T} \approx 78^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.125$, was einer Verschiebung zu reinem LT 7 von $\Delta\tilde{T} \approx 8^\circ\text{C}$ und $\Delta\tilde{\gamma} \approx 0.054$ entspricht. Bei der Zusammensetzung mit gleichen Tensidanteilen liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{T} \approx 72^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.093$, womit sich eine Verschiebung zu reinem LT 7 von $\Delta\tilde{T} \approx 13^\circ\text{C}$ und $\Delta\tilde{\gamma} \approx 0.087$ ergibt. Wie bei den bisherigen Systemen auch wird das Einphasengebiet durch eine ausgedehnte lamellare Phase größtenteils überdeckt, die auch bis in die Nähe des \tilde{X} -Punkts reicht.

Der Vergleich der beiden Cotenside SH 55/95PF und SH 20 PF zeigt, dass wie erwartet SH 20 PF als Cotensid effizienter war. Deshalb wurde das System Wasser – GtL – LT 7/SH 20 PF weiter genutzt. Mit Hinblick auf die Verwendung der Tenside in Formulierungen für eine innermotorische Verbrennung musste das Phasenverhalten bei unterschiedlichem α untersucht werden. Dies war zum einen wichtig, da die Tenside zur Bildung von Nanoemulsionen genutzt werden sollten und deren Bildung von der Zusammensetzung abhängig ist (vgl. Abschnitt 4.4), zum anderen da dynamisch verschiedene Wassergehalte verwendet werden sollten. Daher wurde für das System Wasser – GtL – Lt 7/SH 20 PF mit $\delta_{\text{SH 20}} = 0.15$ eine α -Variation mit $\alpha = 0.20, 0.60, 0.85$ und 0.95 durchgeführt. Das System wurde anhand der Lage des T - γ -Schnitts ausgewählt, da das System am oberen Ende des anvisierten Temperaturbereichs lag und SH 20 PF bei gleicher Position des Schnitts effizienter als SH 55/95PF war. Für $\alpha = 0.95$ war es nicht möglich die Mischung zu vermessen, da bei 95°C noch der $\underline{2}$ -Zustand vorlag. Die übrigen T - γ -Schnitte inklusive dem ursprünglich bei $\alpha = 0.79$ vermessenen sind in Abbildung 4.14 gegenübergestellt.

Alle Systeme zeigen ausgeprägte lamellare Phasen, wobei ein höheres α eine Verkleinerung der Phase bewirkt. Während im System bei $\alpha = 0.20$ die lamellare Phase sich noch effektiv über das gesamte Einphasengebiet ausbreitet, wird der Abstand zwischen L_α und der oberen Phasengrenze bei $\alpha = 0.60$ größer und nimmt nach $\alpha = 0.85$ weiter zu. Mit der Abnahme des Wasseranteils verändert sich auch die Form der Phasengrenzen. Die obere Phasengrenze weist nur eine kleine Steigung auf, unabhängig von α , während die untere Phasengrenze zunehmend steiler wird. Bei $\alpha = 0.20$ ist der Verlauf der beiden Phasengrenzen hingegen fast parallel um den \tilde{X} -Punkt. Diese liegen von niedrigem nach hohem Ölanteil bei $\tilde{X}_{\alpha=0.20} = 59^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.20} = 0.093$, $\tilde{X}_{\alpha=0.60} = 72^\circ\text{C}$, und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.60} = 0.148$, $\tilde{X}_{\alpha=0.79} = 78^\circ\text{C}$, und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.79} = 0.125$ sowie $\tilde{X}_{\alpha=0.85} = 85^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.85} = 0.136$. Damit ist das System mit dem niedrigsten Ölanteil das effizienteste. Verglichen mit dem literaturbekannten Verlauf der Phasengrenzen bei einer Änderung von α sollte das System mit $\alpha = 0.85$ das Effizienteste sein (vgl. Abbildung 2.14), aber aufgrund des hydrophoben Extraktionseffekts kombiniert mit dem hohen Ölanteil nimmt die Effizienz des Systems deutlich ab. Im Öl kann sich das Tensid aufgrund der hohen monomeren Löslichkeit $\gamma_{\text{mon},b}$ bei hohen Temperaturen lösen und befindet sich so nicht an der Grenzfläche.

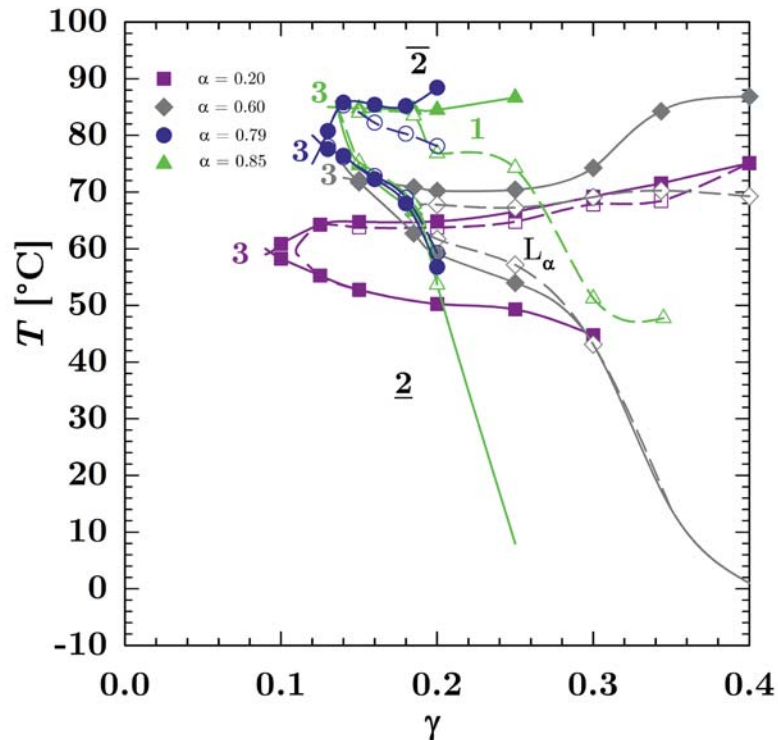


Abbildung 4.14: α -Variation im System Wasser – GtL – Dehydrol LT 7/Walloxen SH 20[®] bei $\delta_{SH\ 20} = 0.150$. Der \tilde{X} -Punkt liegt jeweils bei ca. $\tilde{X}_{\alpha=0.20} = 59^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.20} = 0.093$, $\tilde{X}_{\alpha=0.60} = 72^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.60} = 0.148$, $\tilde{X}_{\alpha=0.790} = 78^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.79} = 0.125$ sowie $\tilde{X}_{\alpha=0.850} = 85^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma}_{\alpha=0.85} = 0.136$.

Bei einer Verringerung von α auf 0.20 lag die Effizienz bei 0.093 und der T - γ -Schnitt immer noch im angestrebten Temperaturbereich. Daher wurde es für das weitere Vorgehen genutzt.

4.4 Der lange Weg zur Nanoemulsion

Zur Erzeugung von Nanoemulsion kamen verschiedene Methoden zum Einsatz. Die jeweilige Vorgehensweise und die Auswahl der Tenside erfolgte basierend auf den Informationen und Erkenntnissen, die durch die Untersuchungen des Phasenverhaltens, präsentiert in Abschnitt 4.3, erlangt wurden.

4.4.1 Der Anfang des Wegs zur Nanoemulsion

Das in Abbildung 4.14 gezeigte System wurde als erstes für die Formulierung für Nanoemulsionen verwendet. Hierbei wurde nach dem Konzept der EIP-Methode (vgl. Abbildung 2.25) bei einem α von 0.20 eine Mikroemulsion mit 0.350 Tensidanteil bei 75°C im $\bar{2}$ -Zustand erzeugt, also kurz oberhalb der oberen Phasengrenze, und mit reinem ebenfalls auf 80°C temperiertem GtL auf ein γ von 0.04 verdünnt. Das Vorgehen ist anhand der Lage der T - γ -Schnitt in Abbildung 4.15 erklärt.

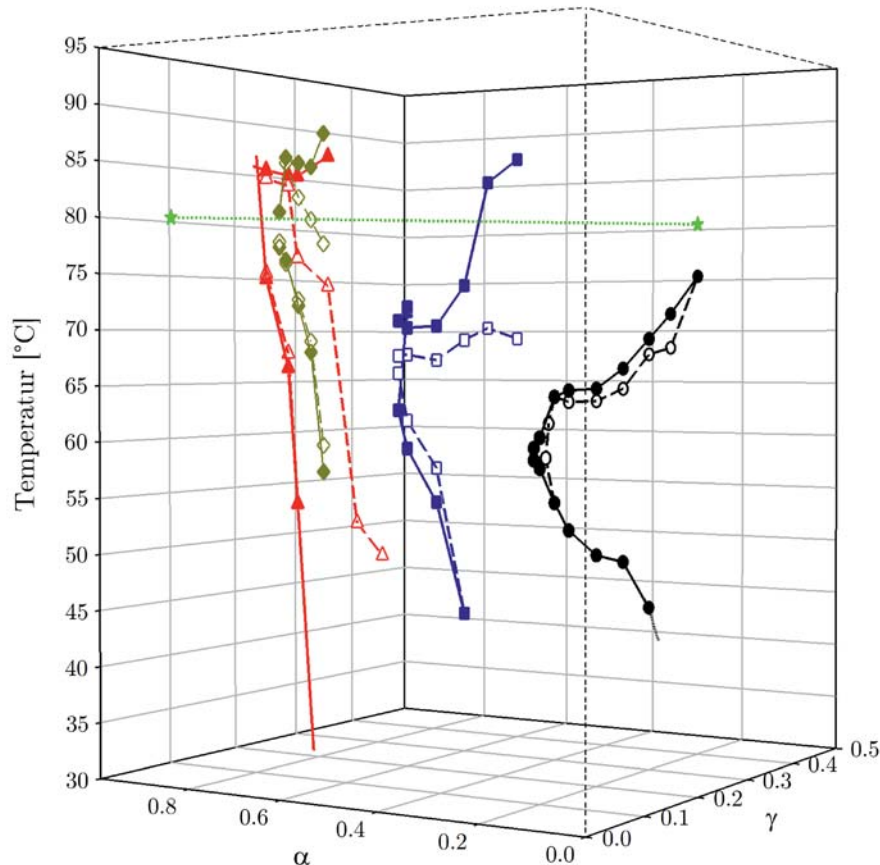


Abbildung 4.15: α -Variation im System Wasser – GtL – Dehydol LT 7/Walloxen SH 20[®] bei $\delta_{SH\ 20} = 0.150$ als 3D-Darstellung. Entlang der grün gepunkteten Linie erfolgte eine isotherme Verdünnung einer Mikroemulsion, so dass eine Nanoemulsion ausgebildet werden sollte.

Die grün gepunktete Linie beschreibt den isothermen Verdünnungsvorgang. Bei diesen werden die T - γ -Schnitt mit einem α passiert, bei denen die Verdünnungstemperatur T_V auch T_m entspricht, also die Grenzflächenspannung σ minimal ist. Dabei ist es unerheblich, ob T_m im Einphasengebiet oder das Dreiphasengebiet passiert wird. Mit Passieren der minimalen Grenzflächenspannung sollten sich feinstteilige Emulsionen ausbilden, die durch weitere Verdünnung auch nach dem Verlassen des Bereichs des niedrigsten σ und damit einhergehende Absenkung des Tensidanteils temporär stabil bleiben. Durch Alterung der Nanoemulsion sollte sich die Mischung letztlich in den $\underline{2}$ -Zustand auftrennen.

Bei der beschriebenen Methode mit den beschriebenen Parametern ist es nicht zur Ausbildung einer detektierbaren Nanoemulsion gekommen. Daher wurde das Vorgehen mit veränderten Parametern wiederholt. Hierbei wurden das Start als auch das Ziel- α variiert, eine andere Temperatur gewählt und auch die Tensidkonzentration zu Beginn und am Ende angepasst. Außerdem wurde bei einigen Messungen die Parameter so gewählt, dass kein $\bar{2}$ -Zustand sondern eine lamellare Phase vorlag. Eine Auszug der untersuchten Parameter ist zur besseren Übersicht in Tabelle 4.2 aufgelistet.



Tabelle 4.2: Auszug der untersuchten Parameter zur Nanoemulsionsbildung im System Wasser – GtL – Dehydol LT 7/WalloxenSH 20[®]. Grau hinterlegt sind jeweils die zum ersten System veränderten Parameter.

α_{Beginn}	α_{Ende}	γ_{Beginn}	γ_{Ende}	T_V [°C]
0.20	0.95	0.35	0.040	75
0.20	0.95	0.35	0.040	85
0.10	0.95	0.35	0.040	75
0.30	0.95	0.35	0.040	75
0.20	0.90	0.35	0.040	75
0.10	0.85	0.35	0.040	75
0.20	0.95	0.35	0.060	75
0.20	0.95	0.35	0.060	85
0.20	0.90	0.35	0.060	75
0.20	0.95	0.35	0.080	75
0.20	0.90	0.35	0.080	75
0.20	0.95	0.35	0.040	65
0.20	0.90	0.35	0.040	65
0.20	0.95	0.35	0.080	65
0.20	0.95	0.30	0.040	75
0.20	0.95	0.30	0.040	65
0.20	0.95	0.30	0.080	65

Unabhängig von den jeweils gewählten Parametern war es nicht möglich eine detektierbare Nanoemulsion auszubilden. Es bildete sich immer direkt der $\underline{2}$ -Zustand. Hierfür kamen mehrere Gründe in Betracht. Grundsätzlich kann eine Nanoemulsion entstanden sein, deren Alterung zu schnell ist, als dass sie optisch wahrgenommen werden konnte. Da eine Nanoemulsion mit einer entsprechend hohen Vergrößerungsrate nicht den Anforderung entsprach, wurde diese Möglichkeit nicht weiter untersucht; Es fanden jedoch Untersuchungen zu Quantifizierung der Bildungs- und Zerfallskinetik von Emulsionen mittels Stopped-Flow Messungen statt (vgl. Unterabschnitt 4.4.5). Ein anderer Grund für das Ausbleiben einer Nanoemulsion könnte die Wahl der Parameter sein. Da diese jedoch systematisch und umfangreich untersucht worden sind (vgl. Tabelle 4.2), ist dies als unwahrscheinlich anzusehen. Deutlich wahrscheinlicher ist, dass mit den gewählten Tensiden keine Nanoemulsion erzeugt werden kann oder dass die Methode nicht geeignet war. Die beiden letztgenannten Gründe wurden eingehender betrachtet. Die Methode betreffend kann das Passieren der niedrigsten Grenzflächenspannung als geeignet angesehen werden, da nanometerkleine Strukturen möglichst niedrige Grenzflächenspannungen benötigen, die Wahl von $\bar{2}$ als Ausgangszustand, der nach $\underline{2}$ mit GtL verdünnt wird, hingegen nicht. Eine für die Verbrennung im Fahrzeugmotor geeignete Nanoemulsion bestünde aus mit



Wasser gefüllten Ölstrukturen, wobei die Nanoemulsion durch die Alterung im Endeffekt in ein $\bar{2}$ -Zustand zerfiel. Mit der angewandten Methode wurde jedoch ein $\underline{2}$ -Zustand erreicht. Entsprechend wurde das weitere Vorgehen so gewählt, dass ein Mikroemulsion im $\underline{2}$ -Zustand vorgelegt und Richtung $\bar{2}$ verdünnt wurde, um erneut einen Bereich mit niedrigstem σ zu passieren. Um zusätzlich die Frage zu klären, ob die bisherige Tenside geeignet waren, wurden zudem eine Reihe neuer Tenside, bzw. Tensidkombinationen bezogen auf ihr Phasenverhalten und der Bildung von Nanoemulsion charakterisiert.

4.4.2 Weitere Schritte zur Nanoemulsion

Der Verdünnungsvorgang einer Mikroemulsion im $\underline{2}$ -Zustand Richtung $\bar{2}$ zur Ausbildung einer Nanoemulsion lässt sich besser in Phasendreiecken bei konstanter Temperatur als in klassischen T - γ -Schnitt beschreiben. Hierfür wird das quaternäre System als pseudoternär betrachtet, in dem eine Ecke des Dreiecks das Wasser/GtL-Gemisch repräsentiert. Dazu wird α konstant gewählt. Die anderen beiden Ecken des Dreiecks repräsentieren das hydrophile bzw. hydrophobe Tensid. Die Phasengrenzen einer Mikroemulsion können für ein Phasendreieck durch Titration des hydrophoben Tensids zu den anderen Komponenten bestimmt werden. In einem solchen Phasendreieck kann durch Verdünnung der Bereich niedrigster Grenzflächen-spannung passiert werden. In Abbildung 4.16 ist schematisch ein Phasendreieck gezeigt, in dem der Verdünnungsvorgang aus einem $\underline{2}$ -Zustand oder dem Einphasigen skizziert ist. Als Ausgangssystem wurden verschiedene Zusammensetzungen gewählt, $\underline{2}$ -Zustände nahe der Phasengrenze, oder einphasige Mikroemulsionen. Die Verdünnung erfolgte mit GtL, wodurch sich α änderte. Das Phasendreieck stellt somit nur den Zustand vor der Verdünnung dar.

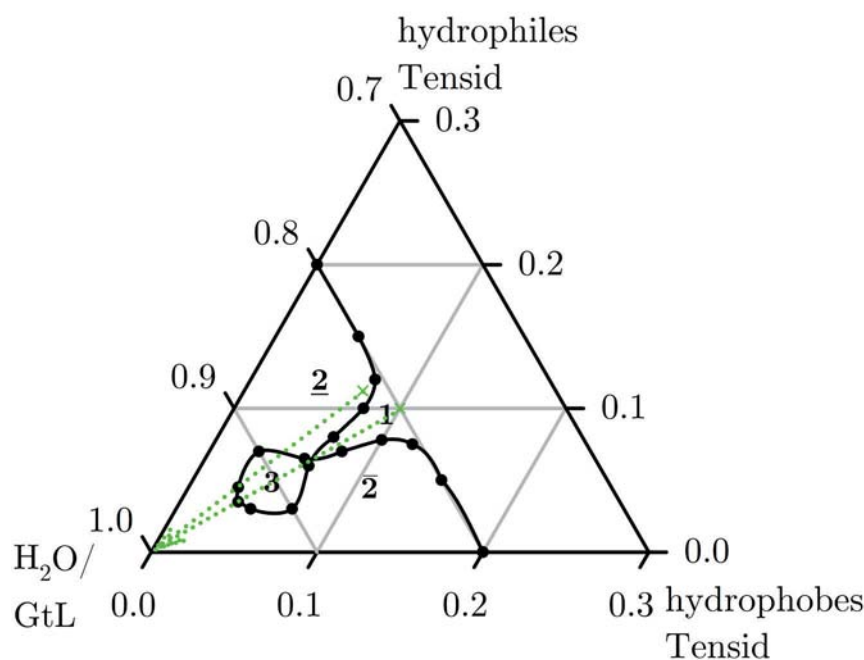


Abbildung 4.16: Schematisches Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – hydrophiles/hydrophobes Tensid bei konstanter Temperatur und α mit skizzierter Verdünnung.



Alle bisher untersuchten T - γ -Schnitte zielten darauf ab, letztlich eine Verdünnung bei hohen Temperaturen ausgehend von einem $\bar{2}$ -Zustand zur Erzeugung einer Nanoemulsion zu erreichen. Entsprechend befinden sich die Phasengrenzen bei so hohen Temperaturen, dass nicht von einem $\underline{2}$ -Zustand ausgegangen werden kann und die Systeme daher erst zu niedrigeren Temperaturen angepasst werden mussten. Daher wurden die nachfolgenden Charakterisierungen des Phasenverhaltens bei $T = 25^\circ\text{C}$ und einem $\alpha = 0.40$ durchgeführt. Zudem wurden hydrophobere Tenside gewählt, um die Phasengrenzen zusätzlich zu tieferen Temperaturen zu verschieben und gleichzeitig die Effizienz zu erhöhen. Als erstes Tensid wurde daher Dehydol LT 5[®] ($\text{C}_{12-18}\text{E}_5$) gewählt, da es hydrophober als LT 7 ist, aber ein vergleichbares Phasenverhalten zeigt. In Abbildung 4.17 ist das Phasendreieck gezeigt.

Das System besitzt eine lamellare Phase, die sich mit steigendem Anteil an SH 20 PF ausbildet und bis an den \tilde{X} -Punkt reicht. Dieser liegt ca. bei den Zusammensetzungsanteilen 0.946 $\text{H}_2\text{O}/\text{GtL}$, 0.036 LT 5 und 0.018 SH 20. Auffällig ist, dass bereits in einer Zusammensetzung mit gut 10% LT 5 und ohne SH 20 PF eine einphasige Mikroemulsion ausgebildet werden kann, jedoch, wie bereits in Abbildung 4.13 untersucht, nur mit SH 20 PF keine einphasige Mikroemulsion entsteht. Entsprechend befanden sich die Phasengrenzen nah an der Dreiecksseite $\text{H}_2\text{O}/\text{GtL}$ und LT 5.

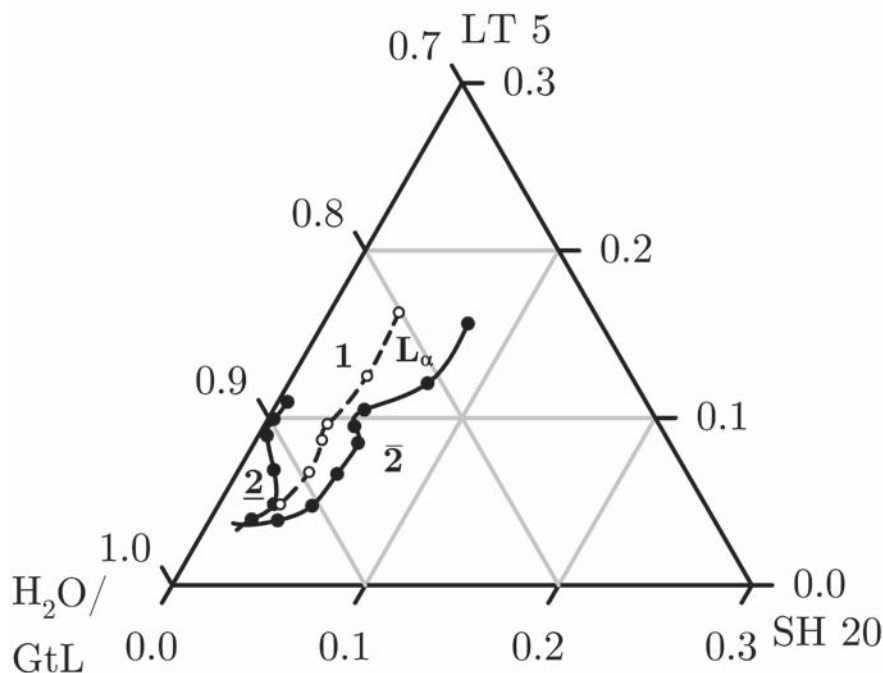


Abbildung 4.17: Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Dehydol LT 7/Walloxen SH 20[®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25^\circ\text{C}$. Das System weist eine lamellare Phase auf, die mit steigendem Anteil an SH 20 PF entsteht. Der \tilde{X} -Punkt liegt ca. bei den Zusammensetzungsanteilen 0.946 $\text{H}_2\text{O}/\text{GtL}$, 0.036 LT 5 und 0.018 SH 20.

Es wurden mehrere Ansätze im $\underline{2}$ -Zustand und auch im Einphasigen vorbereitet, um sie mit GtL zu verdünnen, es konnte jedoch keine Nanoemulsion erzeugt werden. Da die Phasengren-



zen sehr nahe an der Dreiecksseite sind und somit der $\underline{2}$ -Bereich sehr klein ist, wurde durch die Wahl eines anderen Tensids versucht, dies zu beheben. Daher wurde das LT 5 durch Walloxen TR 60[®] (*iso*-C₁₃E₆) vollständig substituiert und untersucht. Das Phasendreieck ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

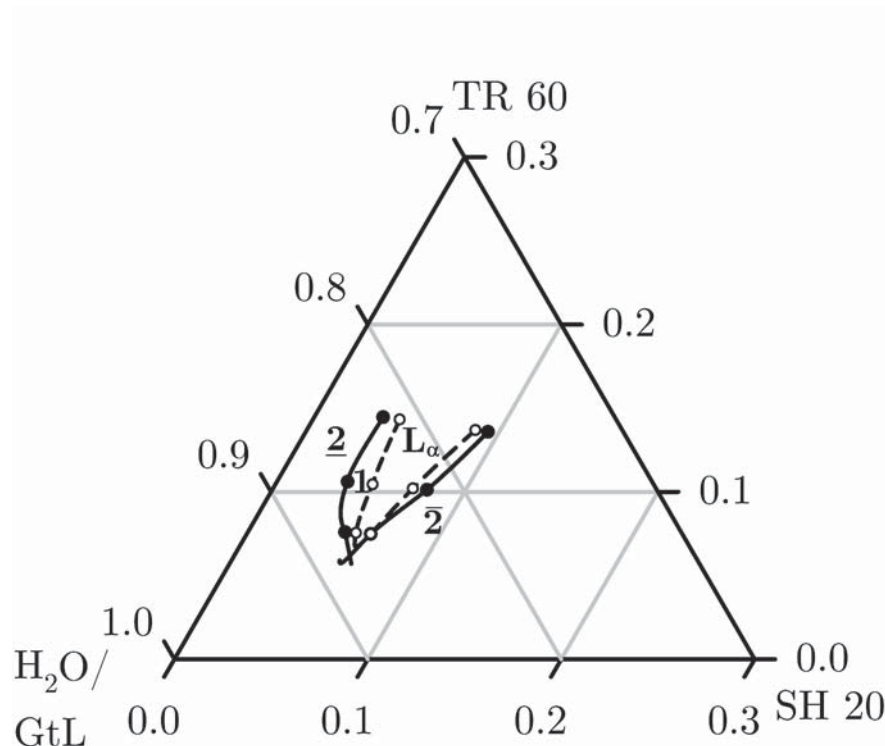


Abbildung 4.18: Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen TR 60/Walloxen SH 20[®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25^\circ\text{C}$. Das Einphasengebiet wird teilweise durch eine lamellare Phase überdeckt, die bis zum \tilde{X} -Punkt reicht. Dieser befindet sich ungefähr bei der Zusammensetzung 0.878 H₂O/GtL, 0.063 TR 60 und 0.059 SH 20. Nur durch die Kombination beider Tenside kann ein Einphasengebiet im vermessenen Bereich ausgebildet werden. (Vermessen von *S. Nixdorf*).

Die Substitution mit TR 60 bewirkt, dass die Phasengrenzen deutlich von der Dreiecksseite H₂O/GtL und TR 60 weg verschoben sind. Dadurch war es im vermessenen Bereich nicht möglich mit nur einem Tensid eine einphasige Mikroemulsion zu formulieren. Die Phasengrenzen zeigen ein leicht veränderten Verlauf und das Einphasengebiet ist ebenfalls mit einer lamellaren Phase durchzogen, die bis kurz vor den \tilde{X} -Punkt reicht. Dieser befindet sich bei der Zusammensetzung von ca. 0.878 H₂O/GtL, 0.063 TR 60 und 0.059 SH 20.

Die Lage des \tilde{X} -Punkts und der Verlauf der Phasengrenzen ergab das Problem, dass eine im $\underline{2}$ -Zustand angesetzte Nanoemulsion bei einer Verdünnung nicht wie in Abbildung 4.16 durch das Drei-, bzw. Einphasengebiet führte und somit in einer Reihe von Ansätzen keine Nanoemulsion entstehen konnte. Daher wurde das TR 60 durch das hydrophilere TR 90 (*iso*-C₁₃E₉) vollständig ersetzt, dieses vermessen und in Abbildung 4.19 veranschaulicht.

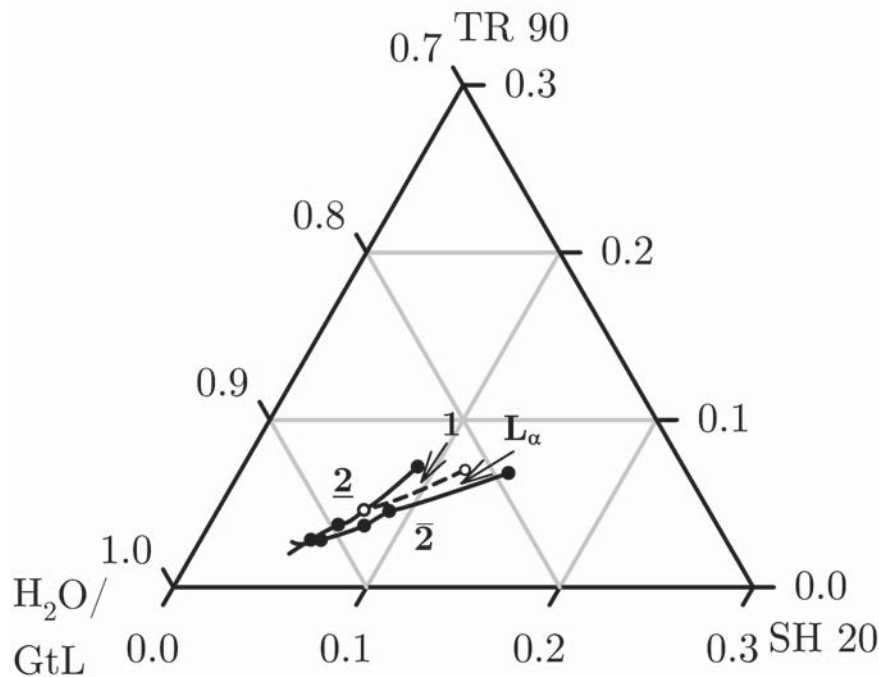


Abbildung 4.19: Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen TR 90/Walloxen SH 20[®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25\text{ °C}$. Der \tilde{X} -Punkt ist bei den Anteilen von ca. 0.920 H₂O/GtL, 0.024 TR 90 und 0.056 SH 20. Es kann mit keinem der beiden Tenside alleine ein Einphasenzustand ausgebildet werden. (Vermessen von *S. Nixdorf*).

Wie erwartet werden die Phasengrenzen durch das TR 90 weiter von der Dreiecksseite H₂O/GtL und TR 90 weg verschoben, wodurch gleichzeitig das Einphasengebiet verkleinert wird, da die Effizienz des hydrophileren TR90 bei 25 °C geringer ist als die des TR60. Wie in den bisherigen Systemen auch gibt es eine lamellares Gebiet bis zum \tilde{X} -Punkt. Dieser ergibt sich bei den Anteilsverhältnissen von ca. 0.920 H₂O/GtL, 0.024 TR 90 und 0.056 SH 20. Anhand der Position der Phasengrenzen war es auch in diesem System nicht möglich mit einer Verdünnung das Drei-, bzw. Einphasengebiet zu passieren, allerdings entsprach die Form der Phasengrenzen bisher am ehesten dem gewünschten theoretischen Verlauf. Daher wurde SH 20 PF durch das analoge SP 20 ausgetauscht sowie in einer zweiten Messung die Temperatur testweise auf 40 °C erhöht. Das dazugehörige Phasendreieck ist in Abbildung 4.20 abgebildet.

Der Einfluss des SP 20 auf das Phasenverhalten im Vergleich zum SH 20 PF ist eher gering. Der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich geringfügig und das Einphasengebiet als auch das lamellare Gebiet werden Richtung des hydrophilen Tensids auf gespreizt. Dennoch entspricht der Phasengrenzenverlauf mit SH 20 PF eher dem theoretisch gewünschtem Verlauf, weswegen das SH 20 PF in weiteren Messungen verwendet wurde. Der Einfluss der Temperaturerhöhung hingegen ist jedoch merklich ausgeprägter. Das System wird deutlich ineffizienter und die Phasengrenzen sind weniger aufgespreizt. Weder bei 25 noch bei 40 °C ist der Verlauf der Phasengrenzen geeignet, um aus einem $\underline{2}$ -Zustand eine Verdünnung durchzuführen.

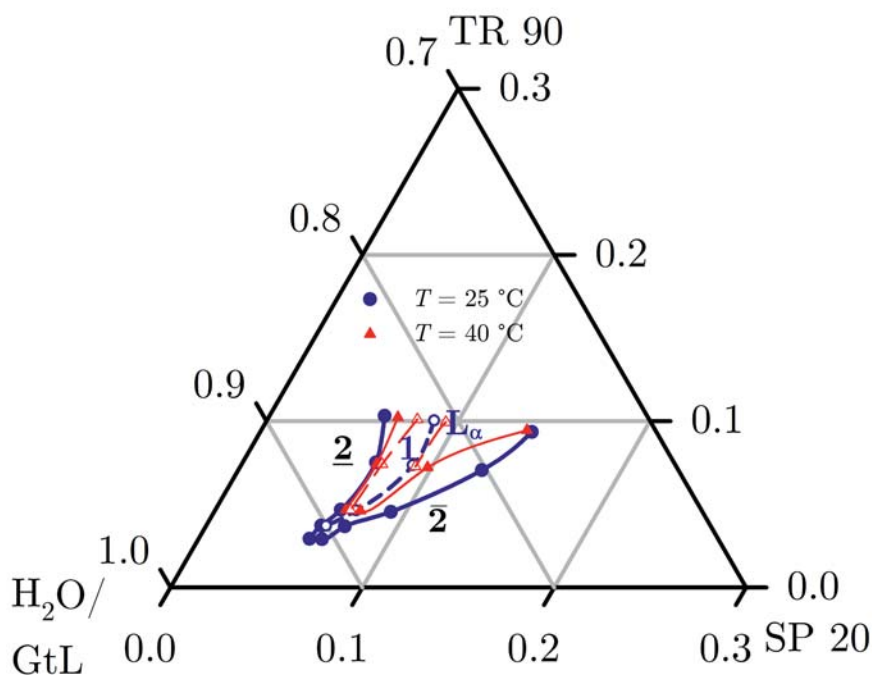


Abbildung 4.20: Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen TR 90/Walloxen SP 20[®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25\text{ °C}$. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine Verkleinerung des Einphasengebiets als auch der lamellaren Phase und senkt gleichzeitig die Effizienz. (Vermessen von *S. Nixdorf*).

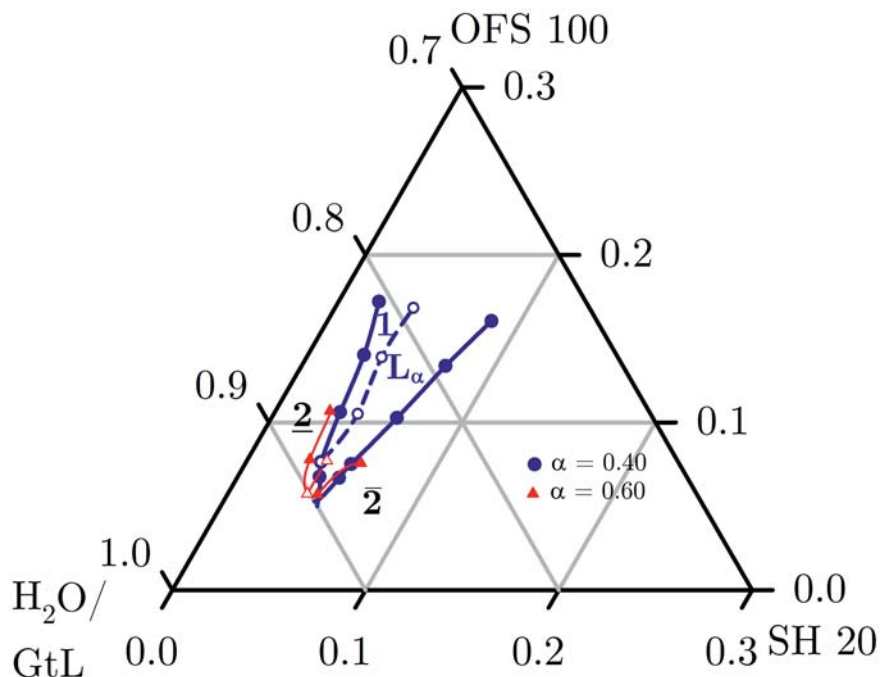


Abbildung 4.21: Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen OFS 100/Walloxen SH 20[®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25\text{ °C}$. Der \tilde{X} -Punkt ist bei der Zusammensetzung 0.898 H₂O/GtL, 0.048 SH 20 PF und 0.054 OFS 100. (Vermessen von *S. Nixdorf*).

Als weiteres Tensid wurde OFS100 eingesetzt, dessen vermessenen Phasendreieck für das System Wasser – GtL – OFS 100/SH 20 PF in Abbildung 4.21 gezeigt ist. Das System wurde neben $\alpha = 0.40$ auch mit 0.60 vermessen. Das OFS 100 ist deutlich ineffizienter als LT 5 oder TR 90. Der \tilde{X} -Punkt befindet sich bei der Zusammensetzung 0.898 H₂O/GtL, 0.048 SH 20 PF und 0.054 OFS 100. Die Erhöhung des Ölanteils bewirkt lediglich eine minimale Verschiebung der Phasengrenzen. Diese sind, bei $\alpha = 0.40$ als auch bei 0.60, nicht geeignet um von einem $\underline{2}$ -Zustand aus eine Verdünnung durchzuführen, die das Drei-, bzw. Einphasengebiet passiert.

Aus den Ergebnissen der untersuchten Phasendreiecke in den Abbildungen 4.17 bis 4.21 lässt sich ableiten, dass die Phasengrenzen bei den gewählten Parametern und Tensiden keinen geeignete Verlauf haben, um bei einer Verdünnung mit GtL einen Bereich der niedrigsten Grenzflächenspannung zu durchqueren, auch wenn sich durch die Verdünnung die Form der Phasengrenzen ändert. Zudem ergibt sich diesbezüglich aus der Verdünnung und der damit bewirkten Erhöhung der α -Werte, dass die Systeme zu höheren Temperaturen verschoben werden, was zusätzlich ein Erreichen eines theoretischen $\bar{2}$ -Zustands erschwert. Dennoch erscheint ein Vorgehen nach der EIP-Methode mit einer Verdünnung von $\underline{2}$ geeignet zu sein. Daher wurde eine Variante dieser Methode getestet.

4.4.3 Von *n*-Alkanen zu Kraftstoffen

Al-Sabagh^[184] hat mit den Tensiden Brij 30[®] (Polyoxyethylen-4-laurylether, technisches C₁₂E₄) sowie SPAN 80[®] (Sorbitanmonooleat, SMO) mit Wasser und *n*-Hexan Nanoemulsionen nach der EIP-Methode erzeugt. In ersten Testversuchen konnten mit SMO und technischem C₁₂C₁₄E₄ (Marlipal 24/40[®]) sowie mit Wasser und *n*-Hexan vergleichbare Nanoemulsionen ausgebildet werden (vgl. Abschnitt 2.7). Deswegen wurde das Phasenverhalten von Wasser und *n*-Hexan mit den SMO und C₁₂E₄ (rein als auch technisch) eingehender untersucht und das C₁₂E₄ auch durch LT 5 und Alfonic 1618-6, ein C₁₆C₁₈E₆, ausgetauscht. Im Anschluss daran wurde systematisch eine Reihe an Nanoemulsionen gebildet. Zuerst wurde das Phasenverhalten anhand von T - γ -Schnitten bei $\alpha = 0.50$ mit reinem C₁₂E₄ für *n*-Hexan sowie GtL vermessen und anschließend in einer δ -Variation mit SMO als Cotensid charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.22 bzw. Abbildung 4.23 abgebildet.

Die beiden T - γ -Schnitte zeigen einen typisch symmetrischen Verlauf der Phasengrenzen, auch für GtL. Dies verifiziert das GtL als nahezu unadditivierte Mischung von Alkanen, insbesondere längerkettiger und entspricht dem aus der Literatur abgeleiteten Erwartungen (vgl. Abbildung 2.16). Entsprechend ist das System mit GtL um ca. 20 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Die \tilde{X} -Punkte befinden sich mit *n*-Hexan bei ca. 6.5 °C und $\tilde{\gamma} = 0.028$ und mit GtL bei ca. 28 °C sowie $\tilde{\gamma} = 0.095$. Damit ergibt sich ein $\Delta\tilde{T}$ von etwa 22 °C und eine Effizienzdifferenz $\Delta\tilde{\gamma}$ von ca. 0.07. Auffällig ist, dass mit *n*-Hexan eine lamellare Phase auftritt, mit GtL jedoch nicht.

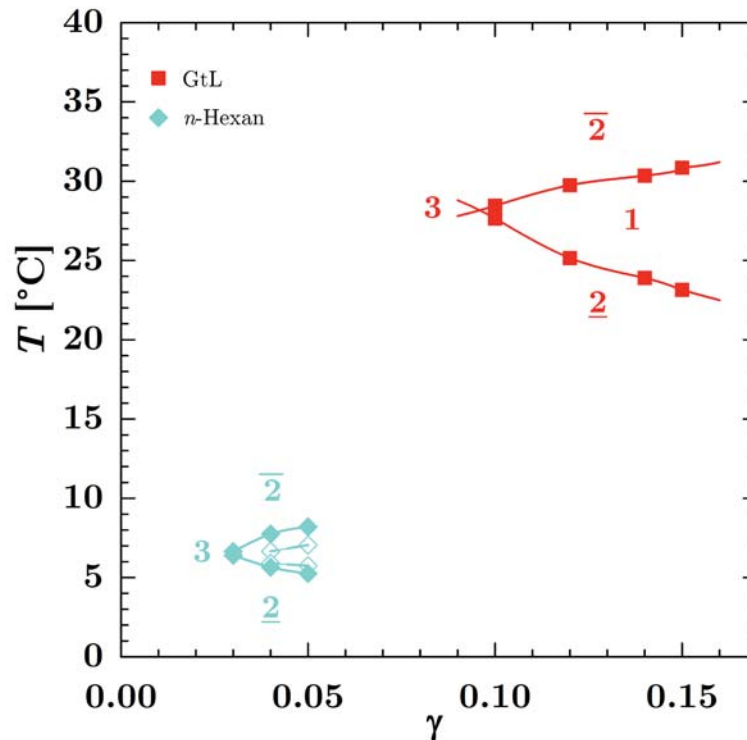


Abbildung 4.22: T - γ -Schnitte des Systems Wasser – Öl – $C_{12}E_4$ (rein)/SMO bei $\alpha = 0.50$ mit n -Hexan und GtL als Öl. \tilde{X} ist mit n -Hexan bei ca. 6.5°C sowie $\tilde{\gamma} \approx 0.028$ und mit GtL bei ca. 28°C sowie $\tilde{\gamma} \approx 0.095$. Das System mit GtL liegt um ca. 20°C höher.

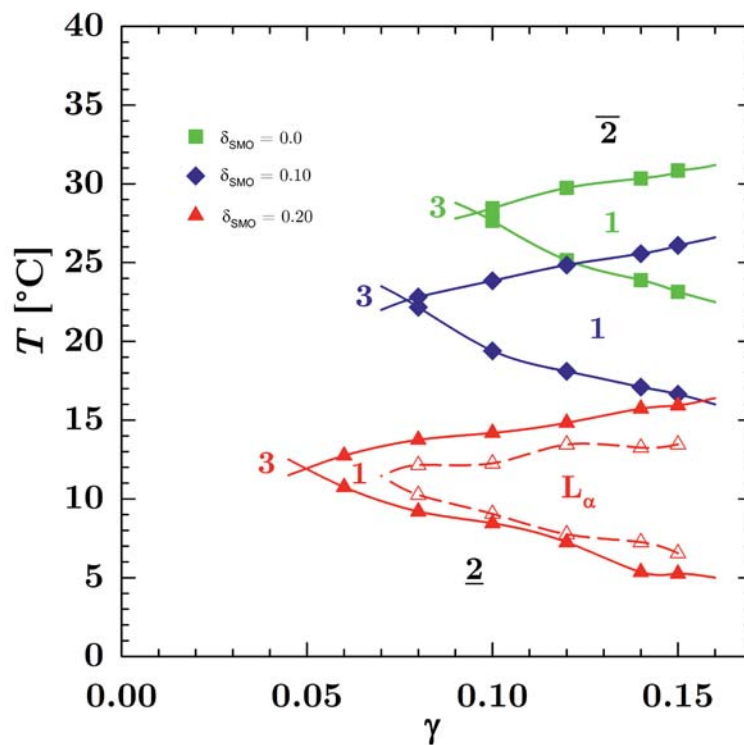


Abbildung 4.23: δ -Variation mit SMO als Cotensid im System Wasser – GtL – $C_{12}E_4$ (rein) bei $\alpha = 0.50$. Die Zugabe von SMO verschiebt die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen und steigert die Effizienz. Die \tilde{X} -Punkte sind bei 28°C sowie $\tilde{\gamma} = 0.095$ für $\delta_{\text{SMO}} = 0.0$, 23°C sowie $\tilde{\gamma} = 0.077$ bei $\delta_{\text{SMO}} = 0.10$ und 12°C sowie $\tilde{\gamma} = 0.05$ bei $\delta_{\text{SMO}} = 0.20$.

In Abbildung 4.23 ist die δ -Variation mit SMO als Cotensid gezeigt. Die teilweise Substitution des $C_{12}C_{14}E_4$ bewirkt eine Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen. Die \tilde{X} -Punkte sind bei 28 °C sowie $\tilde{\gamma} = 0.095$ für $\delta_{SMO} = 0.0$, 23 °C sowie $\tilde{\gamma} = 0.077$ bei $\delta_{SMO} = 0.10$ und 12 °C sowie $\tilde{\gamma} = 0.05$ bei $\delta_{SMO} = 0.20$. Mit einer Erhöhung des SMO-Anteils auf 20% bildet sich eine lamellare Phase aus, die sich über einen Großteil des Einphasengebiets erstreckt. In diesem System bewirkt erstmals die technische Zusammensetzung eine Abweichung vom an sonst symmetrischen Verlauf der Phasengrenzen.

Aus den Untersuchungen ließ sich ableiten, dass SMO nur mit einem geringen Anteil bei der Nanoemulsionserzeugung eingesetzt werden darf, da sonst das System zu tiefen Temperaturen verschoben wird. Das SMO wurde jeweils zusammen mit $C_{12}C_{14}E_4$, $C_{12-18}E_5$ sowie $C_{16}C_{18}E_6$ mit *n*-Hexan und GtL in einer systematischen δ -Variation eingesetzt, um zum einen das optimale Tensidverhältnis δ bei einer Temperatur von 25 °C zu ermitteln, zum anderen darauf aufbauend Nanoemulsion auszubilden, die per DLS untersucht wurden. Das optimale Tensidverhältnis wurde bestimmt, in dem das maximale Solubilisierungsvermögen einer Tensid-Öl-Mischung bei 25 °C ausgehend von einem Tensidanteil von 7% durch Titration ermittelt wurde. Hierbei stellten sich folgende Tensidanteile als optimal heraus. Für Marlipal 24/40[®] ($C_{12}E_4$): $\delta_{SMO} = 0.1923$ und $\delta_{C_{12}E_4} = 0.8077$, für Dehydol LT 5[®] ($C_{12-18}E_5$): $\delta_{SMO} = 0.1754$ und $\delta_{C_{12}C_{14}E_4} = 0.8246$ sowie für Alfonic 1618-6[®] ($C_{16}C_{18}E_6$): $\delta_{SMO} = 0.2632$ und $\delta_{C_{12}E_4} = 0.7368$. Mit allen drei Tensiden konnten mit *n*-Hexan optisch transparente Emulsionen ausgebildet werden, die sich nach mehrtägiger Inkubation in zwei Phasen auftrennten, eine obere klare und eine untere semitransparente Phase. Diese Emulsionen enthielten absolut 7% Tenside und 3% Wasser.

Der für das $C_{12}C_{14}E_4$ zu dieser Zusammensetzung gehörende T - γ -Schnitt wurde für *n*-Hexan und GtL jeweils vermessen und ist in Abbildung 4.24 abgebildet. Zusätzlich ist die Position der mit $C_{12}C_{14}E_4$ erzeugten Nanoemulsion markiert (roter Stern), um zu erfahren wo die Nanoemulsion im Verhältnis zum T - γ -Schnitt liegt. Auffällig ist, dass diese im $\underline{2}$ -Zustand der Mikroemulsion und zudem mehrere Grad von der Phasengrenze entfernt ist. Bei Ansetzen der Nanoemulsion als auch während der Alterungszeit konnte jedoch keine lamellare Phase detektiert werden.

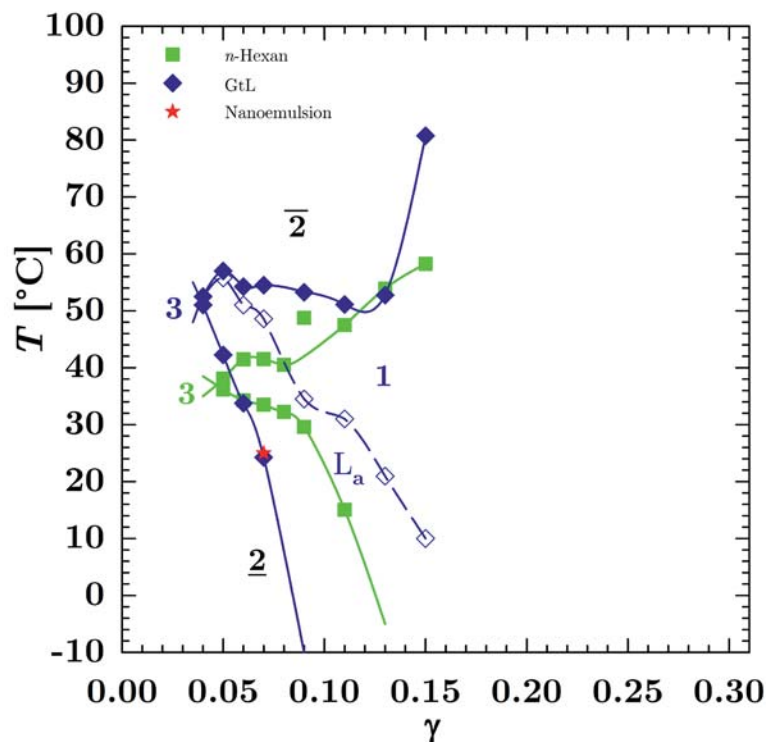


Abbildung 4.24: T - γ -Schnitte der Systeme Wasser – Öl – SMO/ $\delta_{C_{12}C_{14}E_4}$ für n -Hexan und GtL mit $\alpha = 0.9677$, $\delta_{C_{12}C_{14}E_4} = 0.8077$ und $\delta_{SMO=0.1923}$. Die \tilde{X} -Punkte sind bei $\tilde{T} \approx 37^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} \approx 0.045$ für n -Hexan sowie 52°C und 0.039 für GtL. Zusätzlich ist die Position der erzeugten Nanoemulsion markiert (roter Stern).

Die Emulsionen, die für die drei Tenside jeweils mit SMO ausgebildet wurden, wurden mittels DLS (Streuwinkel 30° , 50° , 70° , 90° , 110° , 130° und 150°) auf ihre Strukturgröße und Alterung untersucht, um zu verifizieren, dass es sich um Nanoemulsion handelte. Die Messungen der DLS erfolgte wie in Abschnitt 3.3 beschrieben.

4.4.4 Stabilitätstests

Die Struktur, die Strukturgröße und deren Änderung wurde mit Hilfe der *Landau-Placzek*-Beziehung (vgl. Gleichung (2.28)) bestimmt, in dem Γ gegen q^2 aufgetragen wurde. Die Messpunkte wurden durch eine lineare Ausgleichsgerade angepasst. In Abbildung 4.25 sind die DLS-Ergebnisse für die Emulsionen mit den drei untersuchten Tensiden gezeigt, direkt nachdem die Emulsionen angesetzt wurden. Die Ergebnisse der DLS-Messung bestätigten die bereits optisch wahrnehmbare Alterung der Emulsionen, so dass bei den Emulsionen von Nanoemulsion ausgegangen werden konnte. Die Nanoemulsion enthielt kugelförmige Strukturen mit einem hydrodynamischen Radius R_H von ca. 87 nm mit $C_{12}E_4$, 42 nm mit $C_{12-18}E_5$ und 34 nm mit $C_{16}C_{18}E_6$. Die Radii wurden mit Hilfe des aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmten Diffusionskoeffizienten D mit Hilfe der *Stokes-Einstein*-Gleichung (vgl. Gleichung (2.29)) berechnet. Demnach war das Alfonic 1618-6[®] das am besten geeignete Tensid, da damit die kleinsten Radii erreicht wurden.

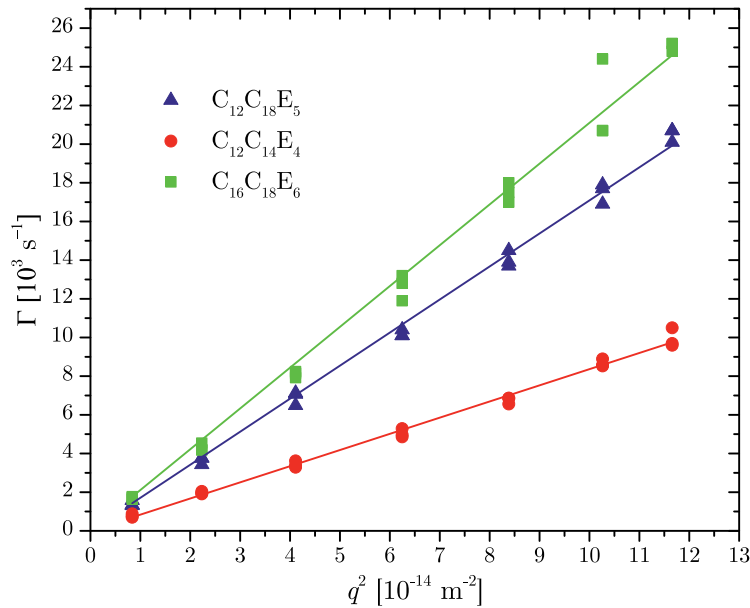


Abbildung 4.25: Relaxationsrate Γ gegen den Streuvektor q^2 für die Nanoemulsionen im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexan} - \text{SMO}/\text{Cotensid}$ mit folgenden Parametern: $T = 25^\circ\text{C}$, $\gamma = 0.07$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ und $\alpha = 0.9677$. Die Geraden entsprechen Ausgleichsgeraden gemäß der *Landau-Placzek*-Beziehung.

Die Alterung der Nanoemulsion wurde über mehrere Tage verfolgt, bis es zu einer Auftrennung der Proben kam. Nachfolgend ist in Abbildung 4.26 der Verlauf des hydrodynamischen Radius R_H gegen die Zeit t veranschaulicht.

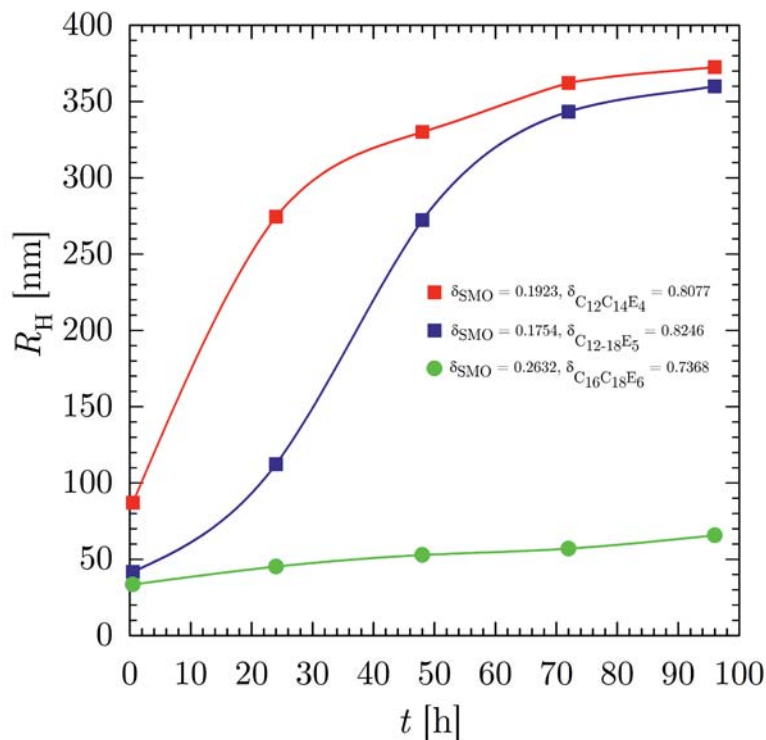


Abbildung 4.26: Entwicklung des hydrodynamischen Radius R_H als Funktion der Zeit t für die Nanoemulsion im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexan} - \text{SMO}/\text{Cotensid}$ mit folgenden Parametern: $T = 25^\circ\text{C}$, $\gamma = 0.07$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ und $\alpha = 0.9677$.



Nach vier Tagen waren die Strukturen für $C_{12}E_4$ und $C_{12-18}E_5$ deutlich vergrößert und erreichten Radii von etws mehr als 350 nm. Die Nanoemulsion mit $C_{16}C_{18}E_6$ alterte deutlich geringer, so dass der Radius nach vier Tagen ca. 70 nm betrug. Die Alterung mit $C_{16}C_{18}E_6$ verläuft zudem nahezu linear, während die beiden anderen Nanoemulsion anfangs schneller und später langsamer alterten. Auffällig ist, dass die Nanoemulsion mit $C_{16}C_{18}E_6$ sich ebenfalls in zwei optisch unterscheidbare Phasen auftrennte, obwohl die Strukturgröße deutlich geringer als bei den anderen Nanoemulsion war.

Zusätzlich zur Strukturgröße wurde die Änderung der Relaxationsrate (inversen Relaxationszeit) Γ analysiert, da diese ebenfalls einen Rückschluss auf die Strukturgröße und somit die Alterung zulässt. Die Verteilungsfunktion der Relaxationsrate $A(\Gamma) \cdot \Gamma$ wurde für die drei Streuwinkel 30, 90 und 150° für alle untersuchten Tage gegen die Relaxationsrate Γ aufgetragen. Nachfolgend ist dies für das System $H_2O - n\text{-Hexan} - SMO/C_{12-18}E_5$ in Abbildung 4.27 gezeigt.

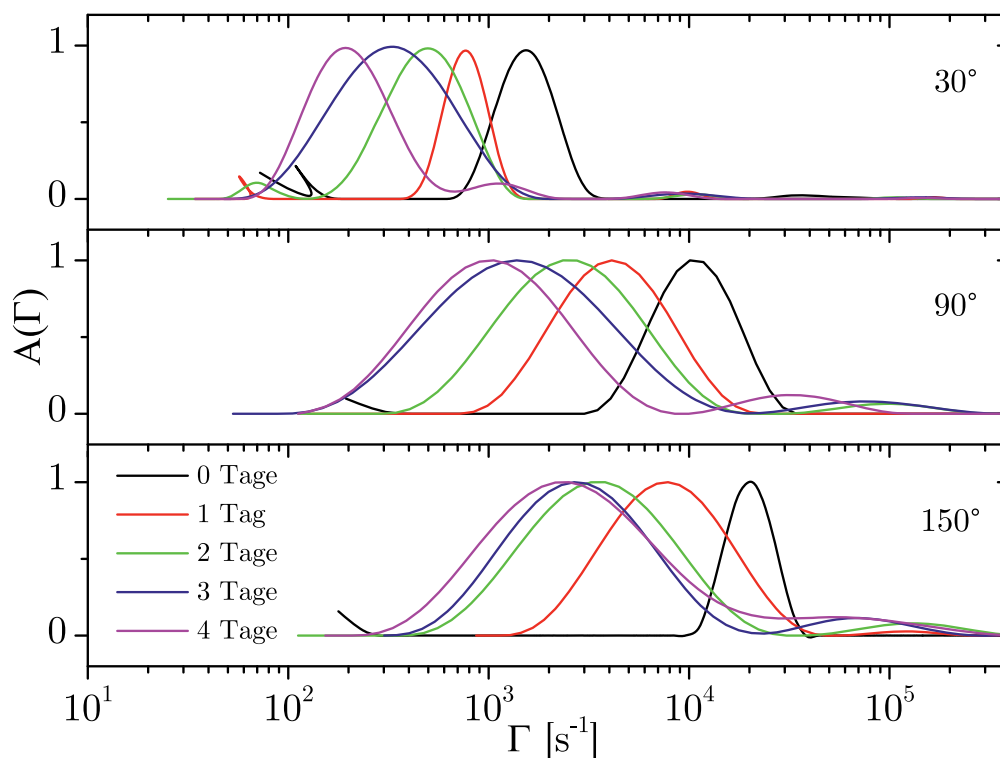


Abbildung 4.27: Auftragung von $A(\Gamma)$ gegen Γ im System $H_2O - n\text{-Hexan} - SMO/C_{12-18}E_5$ bei den Streuwinkeln 30, 90 und 150° mit folgenden Parametern: $T = 25^\circ\text{C}$, $\gamma = 0.07$, $w_{H_2O} = 0.03$, $\alpha = 0.9677$, $\delta_{SMO} = 0.1754$ und $\delta_{C_{16}C_{18}E_6} = 0.8246$.

Bei allen drei Streuwinkeln konnte eine Verschiebung von Γ zu kleineren Werte festgestellt werden. Die Verschiebung entspricht vom ersten bis zum letzten Messtag bei allen Streuwinkeln jeweils ca. einer Größenordnung. Da die Relaxationsrate Γ der inversen Relaxationszeit entspricht und die Relaxationszeit mit einer Vergrößerung der Strukturen abnimmt, wird die Γ entsprechend größer. Somit ließ sich anhand dieser Auftragung die bereits durch die Vergrößerung des hydrodynamischen Radius beobachtete Alterung verifizieren. Zudem



kann auch für das System der Kurvenverlauf aus Abbildung 4.26 bestätigt werden, da die Verschiebung von Γ anfangs groß ist und dann zunehmend kleiner wird. Neben dem großen Peak gibt es noch einige kleinere Peaks, die von nicht sphärischen Strukturen stammen können.

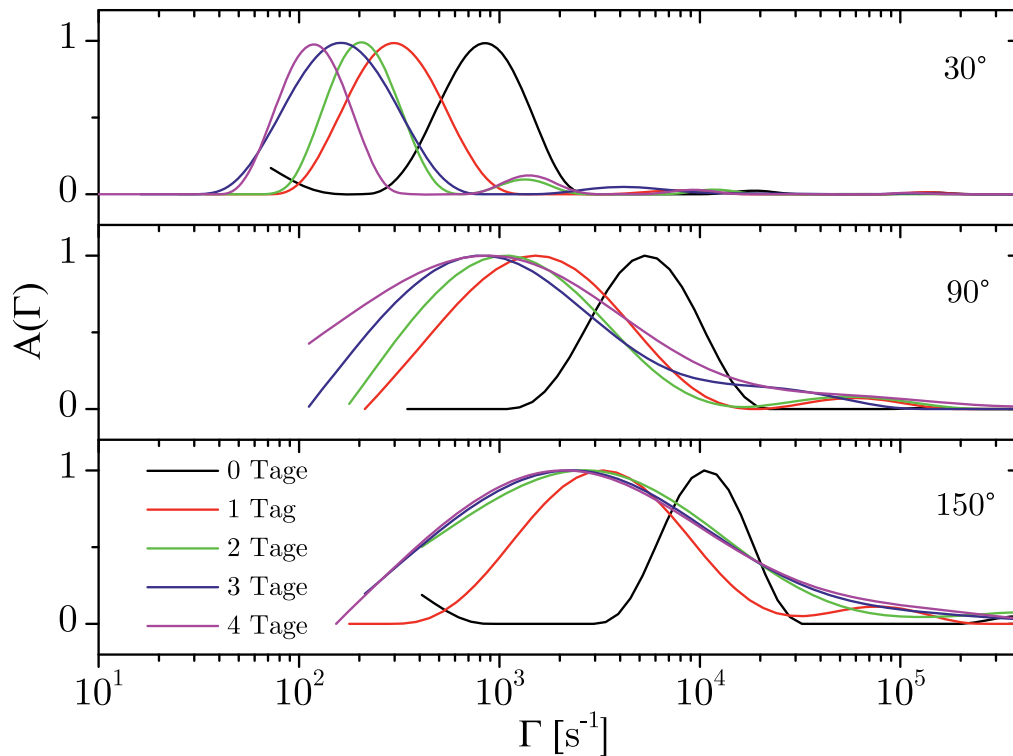


Abbildung 4.28: Auftragung von $A(\Gamma)$ gegen Γ im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexan} - \text{SMO}/\text{C}_{12}\text{C}_{14}\text{E}_4$ bei den Streuwinkeln 30° , 90° und 150° mit folgenden Parametern: $T = 25^\circ\text{C}$, $\gamma = 0.07$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$, $\alpha = 0.9677$, $\delta_{\text{SMO}} = 0.1923$ und $\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6} = 0.8077$.

In Abbildung 4.28 ist die Auftragung von $A(\Gamma)$ gegen Γ für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexan} - \text{SMO}/\text{C}_{12}\text{C}_{14}\text{E}_4$ für die drei Streuwinkel gezeigt. Wie auch schon beim LT 5 bestätigt auch hier der zeitliche Verlauf von Γ die Alterung der Nanoemulsion. Bei allen drei Streuwinkeln zeigt sich eine Verschiebung zu kleineren Werten mit zunehmender Zeit, allerdings ist die Verschiebung nicht bei allen drei Streuwinkeln gleich groß. Der zeitlich abflachende Kurvenverlauf für den hydrodynamischen Radius in Abbildung 4.26 lässt sich am Γ -Verschiebung erkennen, da zuerst ein starke Verschiebung auftritt und mit fortschreitender Zeit diese nachlässt. Dies ist bei 90° und insbesondere bei 30° Streuwinkel gut zu erkennen, bei 150° hingegen wird die Verschiebung nur zum Teil deutlich.

Nachstehend ist in Abbildung 4.29 die Auftragung für das Tensid Alfonic 1618-6[®] gezeigt. Für alle drei Streuwinkel zeigt sich, analog zu den ersten beiden Tensiden, eine Verschiebung von Γ zu kleineren Raten, was als Resultat einer Alterung der Nanoemulsion angesehen werden konnte. Ebenfalls kann die nahezu lineare Zunahme des hydrodynamischen Radius mit der Zeit bestätigt werden, da die Kurven von nahezu gleichmäßig mit der Zeit verschoben werden.

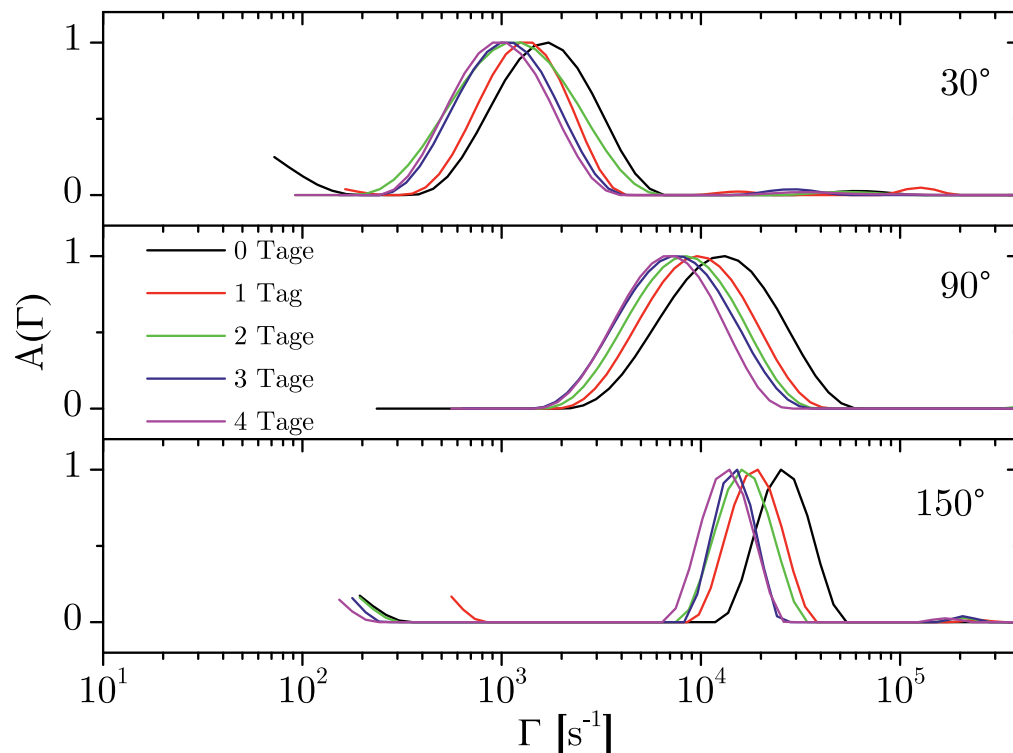


Abbildung 4.29: Verteilungsfunktion der Relaxationsrate $A(\Gamma)$ gegen Γ im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexan} - \text{SMO}/\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6$ bei den Streuwinkeln 30° , 90° und 150° mit folgenden Parametern: $T = 25^\circ\text{C}$, $\gamma = 0.07$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$, $\alpha = 0.9677$, $\delta_{\text{SMO}} = 0.2632$ und $\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6} = 0.7368$.

Aus den drei Auftragungen von $A(\Gamma)$ gegen Γ konnten für die drei Tenside bestätigt werden, dass Alfonic 1618-6 kleinere Strukturen ausbildet und dass diese langsamer altern als bei den beiden anderen Tensiden, da die Relaxationsrate für Alfonic 1618-6 höhere Werte annimmt und mit der Zeit weniger stark zu kleineren Werten verschoben wird. Je kleiner die Strukturen in einer Nanoemulsion sind, desto größer ist die Relaxationsrate.

Insgesamt kann aus den Ergebnissen der Abbildungen 4.26 bis 4.29 abgeleitet werden, dass die Kombination aus SMO und Alfonic 1618-6 am besten geeignet ist, um Nanoemulsion auszubilden. Mit einer anfänglichen Größe von 34 nm lagen diese in der gleichen Größenordnung wie Mikroemulsion. Dennoch entsprechen die Parameter dieser Nanoemulsion noch nicht den gewünschten Anforderungen. Daher wurden weitere Optimierungen durchgeführt, um den Tensidanteil zu senken, den Wassergehalt zu erhöhen, die Alkylkettenlänge des Öls auf die von Kraftstoffen anzupassen, bzw. Kraftstoffe als Öl einzusetzen und die Temperatur zu erhöhen.

Der erste Schritt hierbei war die Substitution des $n\text{-Hexan}$ durch GtL, es ließen sich jedoch keine Nanoemulsion verwirklichen, unabhängig vom Tensidverhältnis. Das GtL weist im Mittel eine deutlich längere Alkylkette auf als $n\text{-Hexan}$. Aufgrund des Zusammenhangs der Alkylkettenlänge des Öls k , der Hydrophilie eines Tensids und der Temperatur ist davon auszugehen, dass die gewählte Temperatur und/oder die Hydrophilie des Tensidgemisches für GtL ungeeignet ist (vgl. Abbildungen 2.16 und 2.15). Daher wurde als nächstes in systematischen Untersuchungen der Temperatureinfluss im System Wasser – $n\text{-Hexan}$ – SMO/Alfonic

1618-6 auf die Nanoemulsion untersucht. Hierzu wurde eine δ -Variation bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die erzeugten Nanoemulsionen mittels DLS zeitabhängig untersucht, um die hydrodynamischen Radii zu berechnen.

Tabelle 4.3: Übersicht der δ -Variation der Nanoemulsion bei verschiedenen Temperaturen im System Wasser – *n*-Hexan – SMO/Alfonic 1618-6 bei $\gamma = 0.07$ und $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$.

T [°C]	δ_{SMO}	$\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6}$	D [$10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	R_{H} [nm]
30	0.3305	0.6695	keine Nanoemulsion	
	0.2881	0.7119	1.25	60
	0.2632	0.7368	1.45	52
	0.2458	0.7542	1.73	44
	0.2034	0.7966	1.64	46
	0.1610	0.8390	1.61	47
	0.1186	0.8814	1.56	48
	0.0763	0.9237	1.37	55
	0.0	1.0	0.90	83
35	0.1610	0.8390	keine Nanoemulsion	
	0.1186	0.8814	1.62	50
	0.0763	0.9237	1.38	58
	0.0	1.0	1.11	73
40	var.	var.	keine Nanoemulsion	

Die Ergebnisse für die berechneten Radii lassen erkennen, dass mit einem Tensidverhältnis von ca. 25% SMO und 75% Alfonic bei 30 °C die kleinsten Strukturen ausgebildet werden konnte und entsprechend der Diffusionskoeffizient am größten war. Eine zu starke Erhöhung des SMO-Anteils bewirkt davon ausgehend zuerst eine Vergrößerung der Strukturen und verhindert dann, dass überhaupt eine Nanoemulsion entsteht. Im umgekehrten Fall bewirkt die Erhöhung des Anteils an Alfonic, dass die Strukturen ebenfalls größer werden. Dennoch sind die größten gemessenen Radii deutlich kleiner als 100 nm und somit im gleichen Strukturgrößenbereich wie Mikroemulsion. Auffällig war, dass die Nanoemulsion je nach Zusammensetzung nur 1 bis 2 Tage stabil waren, bevor sich zwei Phasen ausbildeten, eine klare obere und eine semitransparente untere Phase. Verglichen mit den Messungen bei 25 °C bewirkt die Temperaturerhöhung eine beschleunigte Alterung.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 35 °C schränkt die Bildung von Nanoemulsion ein. Es konnten nur bei drei Tensidverhältnissen eine Nanoemulsion erzeugt werden, bei $\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6} = 0.8814$, $\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6} = 0.9237$ und 1.0. Daraus lässt sich ableiten, dass zur Ausbildung einer Nanoemulsion mit steigender Temperatur das Tensidgemisch hydrophiler werden musste. Vergleichbare Erkenntnisse ließen sich aus den Messungen bei 40 °C gewinnen, da hierbei keine Nano-



mulsion ausgebildet werden konnten, auch nicht unter ausschließlicher Verwendung des hydrophileren Alfonic 1618-6.

Beim Austausch des *n*-Hexans mit GtL konnten Nanoemulsion realisiert werden, weswegen als nächster Parameter die Alkylkettenlänge des Öls erhöht wurde. Dazu wurde das *n*-Hexan durch *n*-Octan substituiert und ebenfalls in einer systematischen δ -Variation bei verschiedenen Temperaturen verwendet um Nanoemulsionen zu erzeugen. Diese wurden wieder per DLS untersucht und der hydrodamische Radius berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: Übersicht der δ -Variation der Nanoemulsion bei verschiedenen Temperaturen im System Wasser – *n*-Octan – SMO/Alfonic 1618-6 bei $\gamma = 0.07$ und $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$.

T [°C]	δ_{SMO}	$\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6}$	D [$10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	R_{H} [nm]
	0.3729	0.6271	keine Nanoemulsion	
	0.2881	0.7119	1.05	42
	0.2034	0.7966	0.98	45
30	0.1186	0.8814	0.78	57
	0.0763	0.9237	0.72	62

Durch die Substitution durch *n*-Octan wurde die Ausbildung von Nanoemulsionen deutlich erschwert. Bei 25 °C konnten keine Nanoemulsion ausgebildet werden, unabhängig von der Tensidzusammensetzung und bei 30 °C musste eine deutlich hydrophilere Zusammensetzung gewählt werden als bei *n*-Hexan. Ab 40 °C konnte keine Nanoemulsion mehr ausgebildet werden.

Anhand der bisherigen Ergebnisse konnte bestätigt werden, dass die Temperatur und das Öl einen signifikanten Einfluss die Ausbildung von Nanoemulsion haben. Eine Temperaturerhöhung als auch eine Alkylkettenverlängerung des Öls erfordern beide jeweils ein hydrophileres Tensid, bzw eine hydrophilere Tensidmischung. Daher wurde das SMO gegen das leicht hydrophilere SH 20 ausgetauscht und die Messungen mit *n*-Hexan wiederholt und die Nanoemulsion erneut per DLS untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Tabelle 4.5: Übersicht der δ -Variation der Nanoemulsion bei verschiedenen Temperaturen im System Wasser – *n*-Hexan – Walloxen SH 20 PF/Alfonic 1618-6 bei $\gamma = 0.07$ und $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$.

T [°C]	$\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_2}$	$\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6}$	D [$10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	R_{H} [nm]
	1.0	0.0	keine Nanoemulsion	
25	0.4712	0.5288	keine Nanoemulsion	

Fortsetzung Tabelle 4.5: Übersicht der δ -Variation der Nanoemulsion bei verschiedenen Temperaturen im System Wasser – *n*-Hexan – Walloxen SH 20 PF/Alfonic 1618-6 bei $\gamma = 0.07$ und $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$.

T [°C]	$\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_2}$	$\delta_{\text{C}_{16}\text{C}_{18}\text{E}_6}$	D [$10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	R_{H} [nm]
25	0.4231	0.5769	1.62	45
	0.3750	0.6250	1.48	49
	0.3269	0.6731	1.41	52
	0.2788	0.7212	1.32	53
	0.2308	0.7692	1.34	54
	0.1827	0.8173	1.25	58
	0.1347	0.8654	1.22	60
	0.0865	0.9135	1.12	65
	0.0	1.0	1.05	69
30	0.4712	0.5288	keine Nanoemulsion	
	0.4231	0.5769	1.67	45
	0.3750	0.6250	1.52	50
	0.3269	0.6731	1.57	48
	0.2788	0.7212	1.41	54
	0.2308	0.7692	1.45	52
	0.1827	0.8173	1.33	57
	0.1347	0.8654	1.34	56
	0.0865	0.9135	1.25	60

Die Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus den beiden vorangegangenen Messungen, da mit steigender Temperatur leichter Nanoemulsion erzeugt werden konnten. Zudem konnte durch den Einsatz eines hydrophileren Tensids ein geringer Anteil an Alfonic 1618-6 gewählt werden. Die Strukturgrößen sind vergleichbar mit denen bei Einsatz von SMO und deutlich unter 100 nm und somit weiterhin in der gleichen Größenordnung wie auch Mikroemulsionen. Die Temperaturerhöhung von 25 auf 30 °C bewirkte jedoch, dass die Auftrennung der Nanoemulsion in zwei Phasen optisch wahrnehmbar früher auftrat. Bei 25 °C waren die Nanoemulsion mindestens 24 h stabil, bei 30 °C wesentlich weniger als 24 h. Es bildet sich, wie bereits bei den vorherigen Nanoemulsion, eine klare obere und eine semitransparente untere Phase.

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurde das SH 20 wiederum durch verschiedene hydrophilere Tenside ersetzt um in einer umfangreichen systematischen Untersuchung zusammen mit verschiedenen *n*-Alkanen bei verschiedenen Temperaturen Nanoemulsion auszubilden. Zudem wurde teilweise der Wasseranteil von 3 auf 5% erhöht und mehr Tensid eingesetzt. Bei den durchgeführten Versuchen konnte jedoch keine Nanoemulsion realisiert werden, bis



die Zusammensetzung Wasser – *n*-Dodecan – Alfonic 1618-6/Marlox RT64[®] getestet wurde. Marlox RT64[®] hat die allgemeine Struktur C₁₆C₁₈P₄E₆. Durch die zusätzlich neben der Ethoxylierung vorgenommene Propoxylierung ist RT64 leicht hydrophiler als das Alfonic 1618-6. Die mit diesen beiden Tensiden erzielte Nanoemulsion hatte folgende Parameter: $\gamma = 0.10$, $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$, $\delta = 0.50$ und $T = 45^\circ\text{C}$. Auffällig war, dass die Probe mehrere Minuten gerührt werden musste, bis sich ein einphasiger Zustand ausgebildet hatte und die Bildung nicht wie bei allen bisherigen Nanoemulsion schnell erfolgte. DLS-Messungen ergaben eine annähernd sphärische Struktur mit einem hydrodynamischen Radius von ca. 126 nm und einen Wert von $0.18 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ für den Diffusionskoeffizienten. Die Strukturen sind somit merklich größer als bei den bisherigen Nanoemulsion, zeigte aber genau wie diese eine Auftrennung in zwei Phasen in unter 24 h. Auch hierbei entstand eine klare obere und eine semitransparente untere Phase.

In weiteren Versuchen konnte der Wasseranteil von 3 auf 5% und die Temperatur auf 50 °C erhöht werden, jedoch musste die Probe lange gerührt werden um einen Einphasenzustand zu erreichen. Die Zusammensetzung enthielt kein Alfonic 1618-6 mehr, sondern nur noch Marlox RT64[®]. Der hydrodynamische Radius wurde mit 43 nm mittels DLS bestimmt und ist somit kleiner als im System mit Alfonic 1618-6, obwohl der Wasseranteil höher ist. Die Probe war ebenfalls in weniger als 24 h in zwei Phasen zerfallen.

Der Wassergehalt konnte weiter bis auf 8% gesteigert werden, allerdings nahm auch die Rührzeit mit zunehmendem Wasseranteil deutlich zu. Die so nach längerer Rührzeit erhaltenen Emulsionen wiesen sphärische Strukturen auf mit Radii unterhalb von 50 nm. Allerdings wirkte sich der gesteigerte Wassergehalt negativ auf die Stabilität aus, so dass die Emulsionen sich bereits nach einigen Stunden in zwei Phasen trennten, wieder in eine klare obere und in eine semitransparente untere Phase.

Als nächstes Vorgehen wurde *n*-Dodecan gegen GtL ausgetauscht und die Versuche zur Ausbildung von Nanoemulsion mit Marlox RT64[®] fortgesetzt. Es konnte bei 50 °C eine einphasige Emulsionen mit einem absolutem Wassergehalt von 10% realisiert werden, allerdings war ein mehrstündiges Rühren nötig um diese auszubilden. Eine Erhöhung der Temperatur von 50 auf 70 °C, was dem anvisiertem Temperaturbereich entspricht, ermöglichte ebenfalls eine Formulierung der Emulsion bei gleichzeitiger Reduktion der Rührzeit. Versuche höhere Wassergehalte als 10% zu solubilisieren konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden, unabhängig von der gewählten Temperatur. Somit ließ sich mit GtL ein Wassergehalt von 10% und einem Tensidanteil von 7% bei 70 °C realisieren.

Basierend auf den Erkenntnissen mit GtL wurde ein analoges Vorgehen für konventionellen Diesel durchgeführt. Im System Wasser – Diesel – Marlox RT64 konnte jedoch keine Nanoemulsion realisiert werden, unabhängig vom Wassergehalt und der Temperatur. Da für das nahezu rein aliphatische und somit sehr hydrophobe GtL ein hydrophiles Tensid geeignet war, wurde für den durch die Additive hydrophileren Diesel ein hydrophoberes Tensid gewählt. Die bisher durchgeführten Messungen ergaben, dass Tenside der Struktur C₁₆C₁₈E_j am effizientesten waren, deswegen wurde Alfonic 1618-6 gewählt. Dieses erzielt bereits bei

Systemen mit GtL brauchbare Resultate und ist etwas hydrophober als das Marlox RT64. Durch die Substitution gelang es, eine einphasige Emulsion auszubilden, die bei 70 °C mit 7% Tensid 10% Wasser solubilisieren konnte. Hierbei wurde eine längere Rührzeit benötigt um den Einphasenzustand zu erreichen. Während des Rührens nahm die optische Transparenz kontinuierlich zu und eine höhere Rührgeschwindigkeit beschleunigte den Vorgang. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteils konnte ebenfalls realisiert werden, allerdings musste mit steigendem w_{H_2O} die Temperatur erniedrigt werden. Für einen Wasseranteil von 20% musste die Temperatur 65 und für 25% 62 °C betragen. In den beiden letztgenannten Fällen wurde gleichermaßen eine längere Rührzeit benötigt.

Beachtenswert war der Umstand, dass alle Emulsionen mit Diesel messbare Phasengrenzen aufwiesen wie bei einer konventionellen Mikroemulsion. Mikroemulsion bilden sich jedoch spontan und benötigen daher keine Rührzeit zur Ausbildung. Die Beobachtungen können damit erklärt werden, dass weder konventionellen Mikroemulsion noch Nanoemulsion vorliegen, sondern „superswollen“ Microemulsions. Diese wurden von *Roger et al.*^[249] beschrieben. Sie erklären, dass es in einem Temperaturbereich unterhalb der PIT unter stetigem Rühren zur Ausbildung eines homogenen Zustand kommt, unabhängig der Tensidkonzentration, da Öltröpfchen der Ölexzessphase mit der Zeit in die Mizellen fließen und diese so anschwellen. Es entstehen „superswollen“ Microemulsions. Im umgekehrten Fall, also wenn nicht Wasser sondern Öl das kontinuierliche Medium ist, muss das Zusammenfließen von Wasser aus der Wasserexzessphase in die Mizellen analog leicht oberhalb der PIT erfolgen um so wassergefüllte „superswollen“ microemulsions auszubilden. Um eine Aussage über die Lage der potentiellen „superswollen“ microemulsion in Bezug auf die PIT machen zu können, muss für die Parameter der Emulsion der T - γ -Schnitt betrachtet werden. Dieser ist für das System Wasser – Diesel – Alfontic 1618-6 bei $\alpha = 0.7475$ in Abbildung 4.30 gezeigt.

Das Kreuz markiert die Position der potentiellen „superswollen“ microemulsion. Obwohl die Zusammensetzung der „superswollen“ microemulsion im Dreiphasengebiet liegt, konnte sie durch kontinuierliches Rühren homogenisiert werden. Die Rührzeit zur Ausbildung eines homogenen Zustand konnte durch die für das Zusammenfließen des Wasser aus der Exzessphase in die Mizellen erklärt werden, ebenso wie sich eine zunehmende Rührzeit mit steigendem Wassergehalt auf diese Weise erklären ließ. Auch die durch Rühren kontinuierliche zunehmende optische Transparenz konnte als Resultat des Zusammenfließens in die Mizellen angesehen werden, da die makroskopischen Wassertropfen der Exzessphase für die Trübung der Emulsion verantwortlich waren und eine kontinuierliche Abnahme dieser mit einer Verringerung der Trübung einher geht. Ebenfalls das temperaturabhängige Auftreten der homogenen Mischung konnte durch „superswollen“ microemulsions erklärt werden. Dies als auch die Lage der Phasengrenzen als auch die Position des \tilde{X} -Punktes bei ca. $\tilde{T} = 58$ °C und $\tilde{\gamma} = 0.078$ legen den Schluss nahe, dass keine Nanoemulsion sondern „superswollen“ microemulsions ausgebildet wurden.

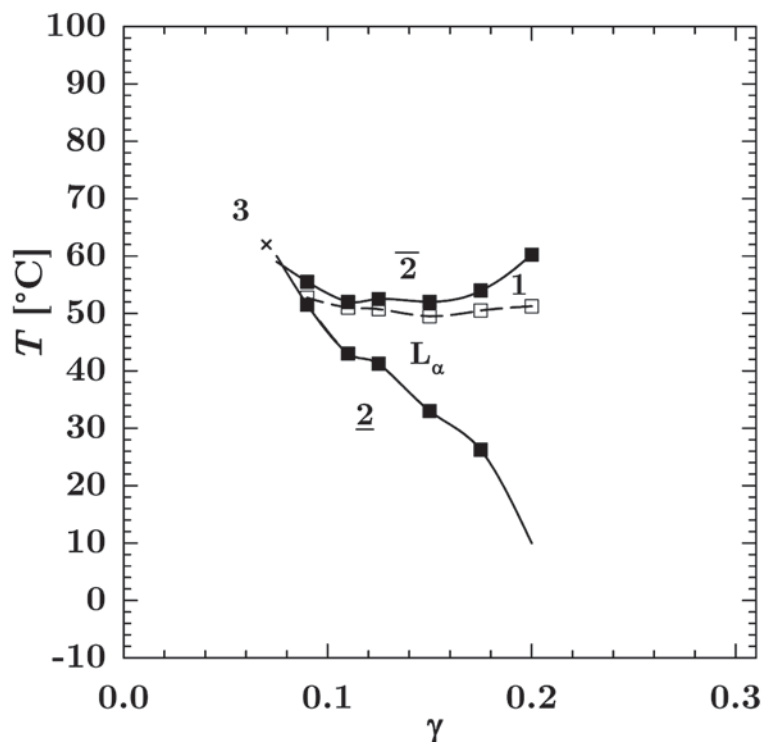


Abbildung 4.30: T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Alfonic 1618-6[®] bei $\alpha = 0.7475$. Der \tilde{X} -Punkt liegt ungefähr bei $\tilde{T} = 58^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.078$. Das Kreuz markiert die Zusammensetzung der potentiellen „superswollen“ microemulsion.

Die „superswollen“ microemulsion bieten die Möglichkeit große Mengen Wasser mit verhältnismäßig geringen Mengen Tensid zu solubilisieren. Auf diese Weise konnten letztlich 25% Wasser mit 7% Tensid (Alfonic 1618-6) im Diesel solubilisiert werden. Im Gegensatz zu Nanoemulsionen bilden sich die „superswollen“ microemulsions nicht spontan aus, sondern nur durch kontinuierliches Rühren, jedoch kann die Bildungsdauer durch höhere Rührgeschwindigkeiten herabgesetzt werden. Wie auch Nanoemulsion sind auch „superswollen“ microemulsions nur in einem bestimmte Temperaturbereich nutzbar, da sie sich sonst auftrennen. Grundsätzlich können sie, sofern sie sich einmal vollständig gebildet haben, in einer innermotorische Verbrennung genutzt werden, analog zu Nanoemulsion.

4.4.5 Bildungskinetik

Die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von Emulsionen, insbesondere von „superswollen“ microemulsions, ist für den Einsatz in einer innermotorischen Verbrennung eine wichtige Kenngröße. Die eingesetzte Emulsion muss sich in der Zeit von Mischung bis Einspritzung vollständig gebildet haben und darf sich aber in diesem Zeitraum auch nicht wieder trennen. Die Bildungs- und Zerfallszeit wurde mit Hilfe einer Stopped-Flow Anlage am Beispiel von GtL-Emulsionen untersucht. Die Messungen erfolgten gemäß dem Aufbau wie er in Abschnitt 3.4 beschrieben ist. Es wurde ein Kraftstoff-Tensidgemisch vorgelegt und zu diesem Wasser dazu gemischt. Dabei wurden verschiedene Wassergehalte (10, 15, 20 und 25%) untersucht,



alle jeweils bei 50 °C. Temperaturen oberhalb von 50 °C, konventioneller Dieselkraftstoff und Wasseranteile von unter 10% konnten in der Stopped-Flow apparaturbedingt nicht vermessen werden. Da Nanoemulsionen und superswollen microemulsions nicht thermodynamisch stabil sind und somit altern, erfolgt somit final eine vollständige Phasentrennung. Anhand der Stopped-Flow-Messungen muss sich somit mit zeitlichem Verlauf eine Bildung sowie ein Zerfall beobachten lassen, an den sich eine Phasentrennung anschließt, so dass abschließend zwei getrennte Phasen koexistieren. Je nach Zustand in dem sich die Mischung befindet variiert die gemessene Intensität des transmittierten Lichts. Theoretisch sollte der zeitliche Intensitätsverlauf von Nanoemulsion bzw. „superswollen“ microemulsion dem Verlauf in Abbildung 4.31 entsprechen.

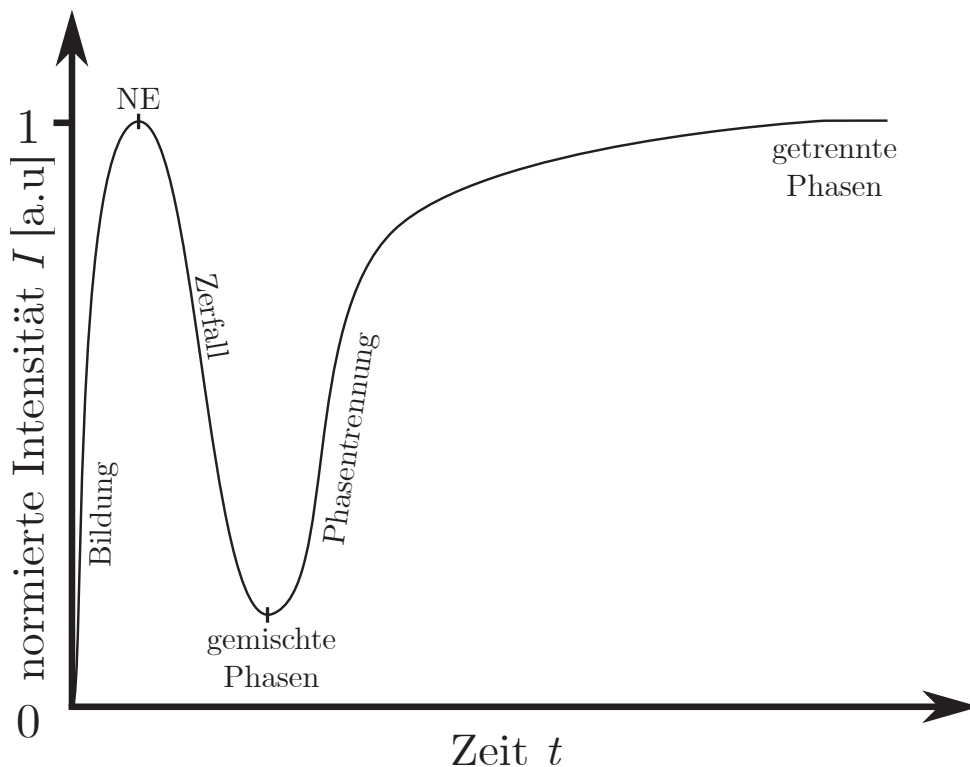


Abbildung 4.31: Theoretischer zeitlicher Intensitätsverlauf des transmittierten Lichts in einer Stopped-Flow-Anlage für Nanoemulsion, bzw. „superswollen“ microemulsion. Mit Bildung der Nanoemulsion („superswollen“ microemulsion) steigt die Intensität und fällt mit dem Zerfall wieder ab. Durch die Auftrennung in zwei Phasen steigt die Intensität wiederum an.

Nachfolgend sind in Abbildung 4.32 die Ergebnisse der gemessenen und der auf das Maximum normierten Transmission gegen die Zeit für 2% Tensidanteil in GtL aufgetragen, mit einer an die Messpunkte angepassten monoexponentiellen Funktion zur Bestimmung der Zeitkonstante τ . Hierbei wurden mindestens 15, aber in der Regel 30 Messungen durchgeführt und die repräsentative Messungen gemittelt. Als Messzeit wurde drei Minuten gewählt, da eine längere Verweildauer im Leitungssystem des Fahrzeugs sehr unwahrscheinlich ist.

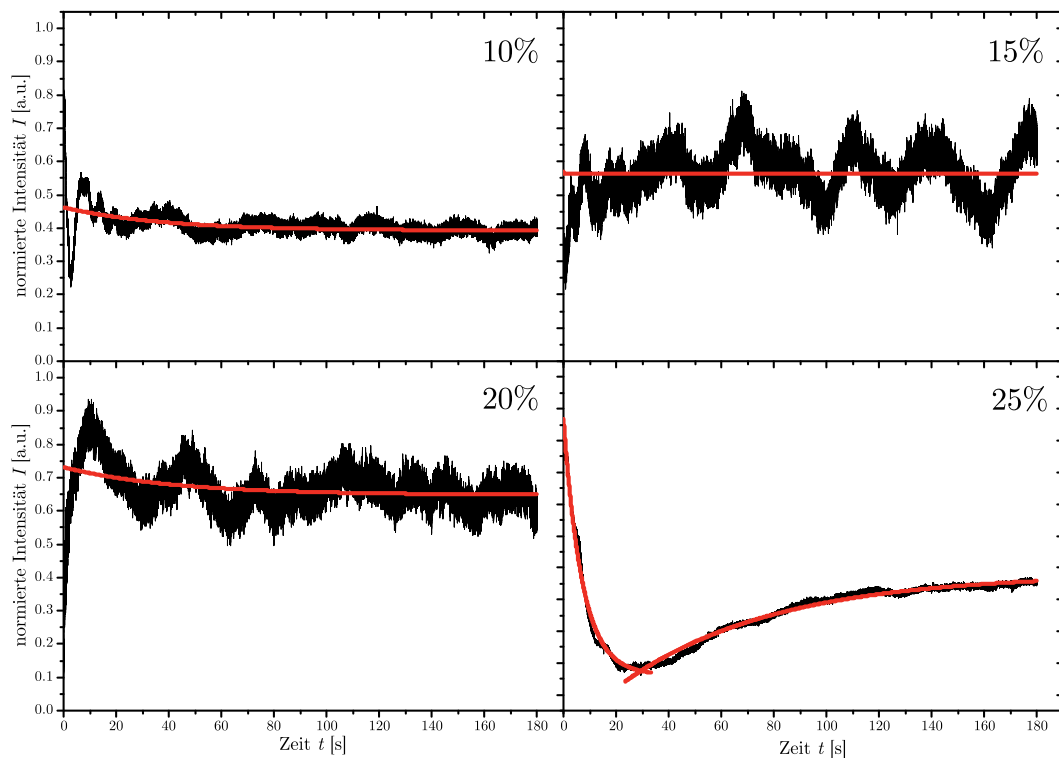


Abbildung 4.32: Transmission der Mischung von 2%-tensidhaltigem GtL mit verschiedenen Wassergehalten bei 50 °C. Von oben links nach unten rechts sind die Messungen mit 10, 15, 20 und 25% Wassergehalt gezeigt. Es wurde mit einer monoexponentiellen Anpassung die jeweilige Zeitkonstante τ bestimmt, die für 10, 15 und 20% als konstant angesehen werden kann und 45 bzw. 57 s bei (25%) beträgt.

Die zeitlichen Intensitätsverläufe weichen stark von der idealisierten Darstellung ab. Dies liegt an der hohen Bildungsgeschwindigkeit bzw. der kurzen Stabilitätszeit. Dennoch können einzelne Abschnitte dieses Verlaufs erkannt werden. Bei der Mischung mit 10% Wasseranteil (oben links) konnte nur noch der schnelle Zerfall sowie der plateauartige Zustand der zwei gemischten Phasen beobachtet werden. Die Bildung verlief schneller als das zeitliche Auflösungsvermögen der Stopped-Flow-Anlage und die Phasentrennung verlief aufgrund des geringen Wasseranteils deutlich langsamer ab als die Messzeit betrug. Bei den Systemen mit 15 und 20% Wasseranteil war nur noch der plateauartige Zustand der beiden gemischten Phase beobachtbar, da die Bildung als auch der Zerfall schneller als waren als das zeitliche Auflösungsvermögen. In der Messung mit 25% konnte ein langsamer Zerfall beobachtet werden sowie ein kurzes Plateau der beiden gemischten Phasen. An diese schloss sich eine schnell Phasenauftrennung an. Bei den ersten drei Messungen befanden sich wahrscheinlich Gasblasen zu Beginn in der Messküvette, was sich als kurzzeitiges Intensitätsabfall zu Beginn der Messungen äußert. Die ermittelten Zeitkonstanten τ sind für die Messungen mit 10, 15 und 20% nahezu konstant und betragen 45 bzw. 57 s für 25%. Anhand der Stopped-Flow-Messungen lässt sich erkennen, dass die Bildungsgeschwindigkeit hoch genug ist, um on-board im Testfahrzeug Nanoemulsion („superswollen“ microemulsion) zu erzeugen. Zudem dauert die Phasentrennung ohne weitere Energiezufuhr selbst bei hohen Wassergehalten Minuten, so



das eine vollständige Entmischung im Fahrzeugleitungssystem bzw. im Motor ausgeschlossen werden kann. Im Fahrzeug wird zudem die Emulsion kontinuierlichen Scherkräften ausgesetzt, so dass eine Auftrennung zusätzlich erschwert wird. Im Falle von Kraftstoffemulsionsystemen mit höherem Tensidanteil wird die Stabilität der Emulsion verbessert, so dass eine eventuelle Entmischung weiter unterdrückt wird.

5 Wer verbrennt am saubersten?

Die im Kapitel 4 entwickelten Systeme für Diesel wurden in einer Reihe von Abgasuntersuchungen beim TÜV Rheinland untersucht. Es wurden 3 Messreihen mit Diesel bzw. Dieselemulsionen. In der ersten Messreihe des Diesels wurde konventioneller Diesel als Referenz getestet sowie die beiden Tenside SMO und Marlox RT64[®] und als letztes das *Krambsche* Mischungssystem ohne Tensideinsatz. In der zweiten Messreihe wurden die Untersuchungen der ersten Messreihe aus statistischen Gründen wiederholt. In der dritten Messreihe wurde ebenfalls Diesel als Referenz vermessen und anschließend zweimal das Tensid Emuldac AS-6 sowie SMO, wobei letzteres vom Hersteller ohne Katalysator hergestellt wurde. Für die Messreihen wurde ein für die on-board Beimischung von Wasser in den Motor während der Fahrt modifiziertes Testfahrzeug genutzt. Die Spezifikationen und Modifikationen des Testfahrzeugs sind in Abschnitt 3.5 beschrieben. Die Abgasuntersuchungen erfolgten für Diesel vorrangig anhand des WLTP-Zyklus, die durch gesonderte Messungen ergänzt wurden. In Tabelle 5.1 sind die für die im WLTP-Zyklus genutzten Mischungen mit Diesel aufgelistet.

Tabelle 5.1: Übersicht der genutzten Mischungen mit Diesel für die Abgasuntersuchung im WLTP-Zyklus.

Kraftstoff	Tensid	γ_b [%]	Messungen	Wassereinsatz	Bezeichnung
Diesel	—	—	3	nein	DRef _I , II bzw. III
	SMO	2	2	ja	DSMO _I bzw. DSMO _{II}
	Marlox RT64	2	2	ja	DRT _I bzw. DRT _{II}
	—	—	2	ja	DK _I bzw. DK _{II}
	Emuldac AS-6	2	2	ja	DEmu _I bzw. DEmu _{II}
	SMO kat.frei	2	2	ja	DSMOk _I bzw. DSMOk _{II}

Es wurden verschiedene Parameter analysiert und anschließend ausgewertet. Untersucht wurden der Kraftstoffverbrauch (Unterabschnitt 5.1.1), die Gasphasenemissionen an Kohlenstoffmonoxid CO und -dioxid CO₂ (Unterabschnitt 5.1.2), Kohlenwasserstoffen HC (Unterabschnitt 5.1.3) und Stickoxiden NO_x (Unterabschnitt 5.1.4), sowie die Partikelphase gravimetrisch (Unterabschnitt 5.2.1) als auch mikroskopisch (Unterabschnitt 5.2.2)

Des weiteren muss bei der Auswertung der Abgasuntersuchungen berücksichtigt werden, dass beim Einsatz von Wasser in der Verbrennung dieses durch die Verdampfung der Verbrennung Wärme entzieht, aber im gasförmigen Zustand Volumenarbeit am Kolben verrichten kann. Die verrichtete Volumenarbeit ist jedoch nur dann von Nutzen, wenn das Wasser im Arbeitstakt des Motors verdampft. Sollte das Wasser ganz oder teilweise bereits vorher verdampfen, so senkt es den Wirkungsgrad des Motors.

Vor der eigentlichen Auswertung muss der WLTP-Zyklus genauer betrachtet werden, da dessen Aufbau Einfluss auf die Messergebnisse hat. Der Zyklus an sich ist in Unterabschnitt 3.5.2 dargestellt. Für die Auswertung müssen die einzelnen Phasen betrachtet werden, da diese sich bezüglich Dauer, Leerlaufzeit, Distanz, Beschleunigung und Geschwindigkeit unterscheiden. Je höher die Beschleunigung und die Geschwindigkeit, je größer die Distanz und je kürzer der Stillstandanteil einer Phase ist, desto höher sind die Emissionen, ohne eine Berücksichtigung des Effektes der Wasserbeimischung. In Tabelle 5.2 sind die relevanten Parameter der aufgelistet.

Tabelle 5.2: Auszug der Parameter des WLTP-Zyklus.

Phase	Dauer [s]	Stillstand [s]	Anteil Stillstand [%]	Distanz [km]	v_{max} [$\frac{km}{h}$]	\bar{v} [$\frac{km}{h}$]	a [$\frac{km}{s}$]
I (niedrig)	589	146	24.8	3.09	56.5	18.9	5.3
II (mittel)	433	46	10.6	4.76	76.6	39.5	5.7
III (hoch)	455	29	6.4	7.16	97.4	56.7	5.7
IV (extra hoch)	323	5	1.5	8.25	131.3	92.0	3.7
Total	1800	226	12.6	23.27	131.3	46.5	5.7

Während der Messungen des WLTP-Zyklus kam es bei einzelnen Messungen zum zeitweiligen Ausfall der Mischelektronik für die Wasserbeimischung aufgrund von Überhitzung. Dadurch wurde kein weiteres Wasser in den Emulsionskreislauf gefördert und das Testfahrzeug fuhr im normalen Dieselbetrieb, bzw. nutzte die noch vorhandene Emulsion. Von dem Ausfall waren folgende Messungen betroffen: $DSMO_I$, DK_I und $DSMO_{kII}$ sowie $DEmu_I$ und $DEmu_{II}$. Bei allen betroffenen Messungen außer DS_I fiel die Mischelektronik erst in Phase III des WLTP-Zyklus aus, so dass das Mischsystem in den ersten beiden Phasen ordnungsgemäß funktionierte. Der Zeitpunkt des Ausfalls bei DS_I ist unbekannt. Um weiterem Überhitzen vorzubeugen wurde in den weiteren Messungen die Motorhaube zum Teil geöffnet. Hierbei kann es zu einer Abkühlung der Motorinnenraumtemperatur aufgrund des simulierten Fahrtwinds gekommen sein, allerdings ist der Einfluss der geöffneten Motorhaube als gering anzusehen, da der Fahrtwind grundsätzlich simuliert wird.



5.1 Gasphasenuntersuchung

Die Gasphasenuntersuchungen lieferten Ergebnisse zu allen beschriebenen Parametern, außer zum Ruß. Die Analyse der Gasphase erfolgte zum einen offiziell nach dem im WLTP festgelegten Beutelmethode zum anderen über die nicht offizielle Messung des Abgasstroms zeitaufgelöst mit Sensoren, aus denen die Modaldaten erhalten wurden. Die Messungen mit den Sensoren war deutlich ungenauer als die offizielle Methoden, da die Sensoren teilweise an der unteren Nachweisgrenze arbeiteten und zudem mussten die Sensoren speziell kalibriert werden. Dadurch kann es zu starken Abweichungen von der Beutelmethode gekommen sein. Unabhängig dieser Aspekte können die Modaldaten zu Vergleichszwecken genutzt werden und bieten darüber hinaus die Möglichkeit, die Emission zeitabhängig zu betrachten. Von allen Ergebnissen der Gasphasenanalyse wird nachfolgend als erstes auf den Kraftstoffverbrauch eingegangen, da dieser grundlegend für die anderen Emissionen ist, da ein höherer Kraftstoffverbrauch auch mehr Emissionen bedeutet.

5.1.1 Kraftstoffverbrauch

Der Kraftstoffverbrauch (FC, engl.: Fuel Consumption) wird im WLTP-Zyklus grundsätzlich nicht volumetrisch gemessen, sondern aus den gasförmigen Abgaskomponenten berechnet. Dies geschieht nach Gleichung (5.1)^[250].

$$FC = \left(\frac{0.116}{D}\right) \cdot [(0.861 \cdot HC) + (0.429 \cdot CO) + 0.273 \cdot CO_2] \quad (5.1)$$

Hierbei sind FC der Kraftstoffverbrauch in $\frac{1}{100 \text{ km}}$, D die Dichte des Prüfkraftstoffs, HC die gemessene Kohlenwasserstoffemission in $\frac{\text{g}}{\text{km}}$, CO die gemessene Kohlenmonoxidemission in $\frac{\text{g}}{\text{km}}$ und CO₂ die gemessene Kohlendioxidemission in $\frac{\text{g}}{\text{km}}$ ^[250]. Der absolut überwiegende Anteil der Abgasemissionen ist CO₂, weswegen der Kraftstoffverbrauch sich effektiv aus dieser Emission berechnet. Da für die Berechnung des Kraftstoffverbrauchs die Dichte benötigt wird, wurde diese für alle verwendeten Komponenten und Mischungen im Bereich von 15 bis 65 °C gemessen. Nachfolgend ist der gemessene Dichteverlauf in Abbildung 5.1 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Messungen zeigten allgemein einen erwarteten linearen Verlauf und ergaben, dass die Dichte von GtL geringer als die von Diesel war und das GtL mit $0.7766 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ nicht die Mindestanforderung nach DIN EN 590 erfüllte. Für Diesel wurde bei 20 °C eine Dichte von $0.829 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bestimmt, während jedoch in der Kraftstoffverbrauchbestimmung beim TÜV ein Dichte von 0.835 angenommen wurde. Die Dichte des Emuldac AS-6 sinkt deutlich ab 35 °C, da das Tensid ab dieser Temperatur flüssig wird. Allgemein geht eine geringe Dichte eines Kraftstoffs mit einem volumetrisch höheren Verbrauch an Kraftstoff einher, sofern nicht äquivalent der Heizwert steigt. Dies musste bei den nachfolgenden Auswertungen berücksichtigt werden.

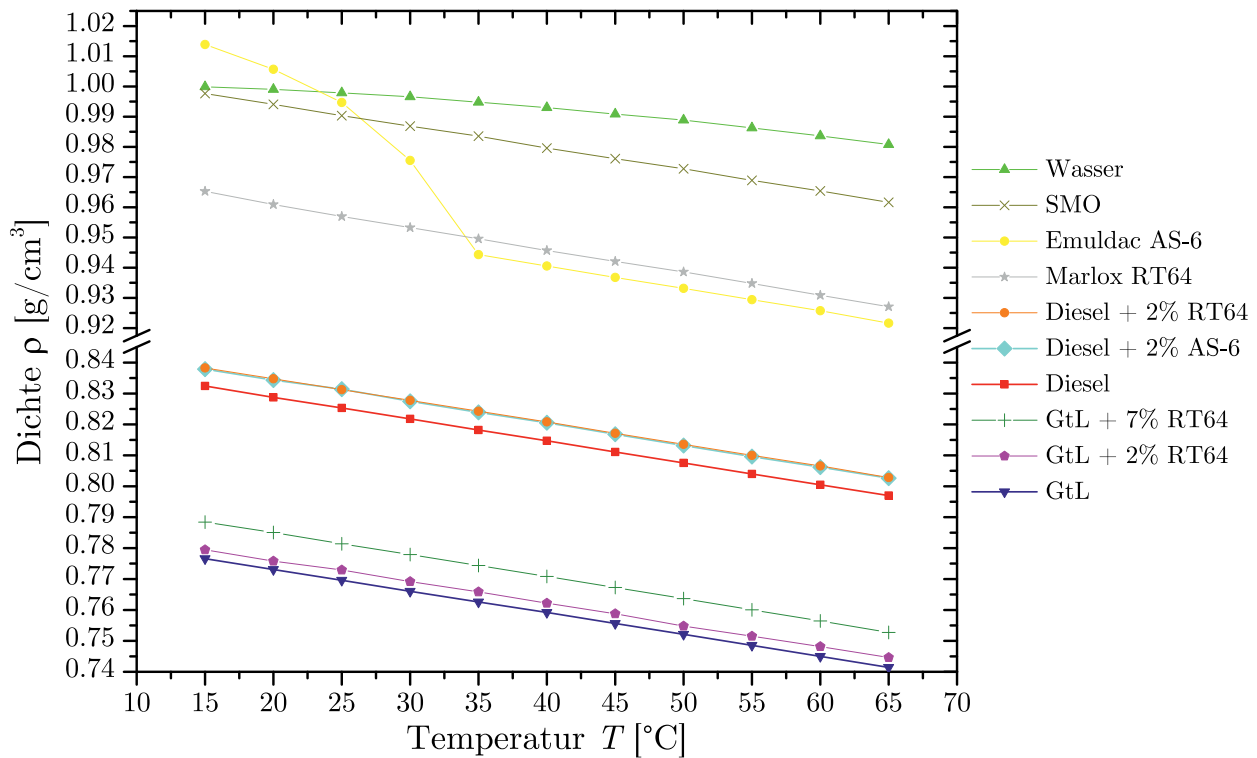


Abbildung 5.1: Gemessener Dichteverlauf für Diesel und GtL als Funktion der Temperatur. Die Dichte beider Kraftstoffe zeigt einen linearen Verlauf.

Der Heizwert eines Kraftstoffs ändert sich durch die Zugabe von Wasser und Tenside. Daher wurde der Heizwert für alle Tenside nach Gleichung (2.41) berechnet und die Kraftstoff-Tensidmischungen nach der folgenden Gleichung:

$$H_i = H_{i,KT} \cdot w_{KT} + \underbrace{H_{i,H_2O} \cdot w_{H_2O}}_{=0, da H_{i,H_2O}=0} \quad (5.2)$$

$$\Rightarrow H_i = H_{i,KT} \cdot w_{KT} \quad (5.3)$$

Hierbei sind $H_{i,KT}$ der Heizwert der Kraftstoff-Tensidmischung (vgl. Tabelle 5.3), w_{KT} der Massenanteil der Kraftstofftensidmischung, H_{i,H_2O} der Heizwert des Wassers und w_{H_2O} der Massenanteil des Wassers.

Die Ergebnisse sind nachfolgend in Tabelle 5.3 aufgelistet zusammen mit dem Wert für Diesel sowie den Kraftstoff-Tensidmischungen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Werte allgemein aufgrund der technischen Zusammensetzung nur genähert sind und auch die berechneten Werte nur eine Näherung angeben.



Tabelle 5.3: Übersicht der genutzten Mischungen mit Diesel für die Abgasuntersuchung im WLTP-Zyklus.

Komponenten	Zusammensetzung	Heizwert H_i [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]
Diesel	Gemisch	42.9 ^[251]
SMO	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	30.70
Marlox RT64	$\text{C}_{29}\text{H}_{84}\text{O}_{11}$	29.84
Alfonic 1618-6 bzw. Emuldac AS-6 [®]	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}_7$	31.86
DSMO	Diesel + 2% SMO	42.656
DRT	Diesel + 2% Marlox RT64 [®]	42.639
DEemu	Diesel + 2% Emuldac AS-6 [®]	42.679

Der Einfluss der Tenside auf den Heizwert ist bedingt durch den niedrigen Anteil von 2% gering und spielt nur eine untergeordnete Rolle. Der Einfluss des Wassers auf den Heizwert einer Kraftstoffemulsion ist deutlich größer, da zum einen der Anteil bis zu 25% betrug und zum anderen der Heizwert $0 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ beträgt. Im Testfahrzeug wurde das Wasser der Tensid-Kraftstoffmischung dynamisch im Bereich von 0 bis 25% beigemischt, so dass entsprechend der Zusammensetzung der Heizwert abnahm. Da jedoch der Verbrauch nicht volumetrisch bestimmt, sondern nach Formel Gleichung (5.1) berechnet wurde, muss der Wassergehalt nur in der Dichte der Kraftstoffemulsion berücksichtigt werden. Der Kraftstoffverbrauch kann auf verschiedene Weisen betrachtet werden, einmal absolut (Daten vom TÜV Rheinland, vgl. B), also der berechnete Verbrauch aus den Emissionen an verbrannter Kraftstoffemulsion mit einer angenommenen Dichte von $0.835 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, einmal der absolute Verbrauch normierten auf den Heizwert des Diesels (vgl. Tabelle 5.3), einmal mit der um den tatsächlichen Wasseranteil korrigierten Dichte und einmal berechnet mit der Dichte der Kraftstoff-Tensidmischung ohne Berücksichtigung des Wassers sowie letzterer normiert auf den Heizwert des Diesels. Der besseren Übersicht halber werden nur die aussagekräftigsten Angaben im folgenden beschrieben: der vom TÜV Rheinland absolut gemessene Verbrauch (FC_{abs}), der mit der korrigierten Dichte berechnete Verbrauch (FC_{kD}) und dieser auf den Dieselheizwert normierte Verbrauch ($\text{FC}_{\text{kD-Hn}}$) sowie der ohne Berücksichtigung des Wasser bestimmt Verbrauch (FC_{ow}) und dieser auf den Dieselheizwert normierte Verbrauch ($\text{FC}_{\text{ow-Hn}}$). Die Verbrauchsbestimmungen wurde jeweils für die Beutelmethode als auch für die Modaldaten durchgeführt. Der jeweils für die Normierung benötigte Heizwert H_i wurde Tabelle 5.3 entnommen. Nachfolgend sind zuerst die Ergebnisse für die ersten beiden Messreihen mit Dieselmessungen gezeigt. Untersucht wurde Diesel als Referenz sowie je einmal der Einsatz der Tenside Marlox RT64 und SMO, sowie das *Krambsche* System ohne Tensideinsatz nur mit Wasser.

Tabelle 5.4: Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 1. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für die Abgasuntersuchung im WLTP-Zyklus basierend auf den Daten der Beutelmethode als auch der Modaldaten. Getestet wurden Diesel als Referenz (DRef), die Tenside SMO (DSMO) sowie Marlox RT64 (DRT) und das *Krambsche* System (DK). Grau hinterlegt ist jeweils der mit korrigierter Dichte berechnete tatsächliche Kraftstoffverbrauch reinen Diesels als Vergleichsgröße.

Messung	System	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ [wt-%]	H_i [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	FC_{abs} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	FC_{kD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	$\text{FC}_{\text{kD-Hn}}$ [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	FC_{oW} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	$\text{FC}_{\text{oW-Hn}}$ [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]
Beutel	DRef _I	0.0	42.9	7.05	7.10	7.10	—	—
	DSMO _I	4.91	40.56	7.00	7.00	7.40	7.02	7.43
	DRT _I	16.01	35.81	7.06	7.01	8.40	7.09	8.49
	DK _I	12.72	37.44	7.44	7.43	8.51	7.50	8.59
Modal	DRef _I	0.0	42.9	7.36	7.31	7.31	—	—
	DSMO _I	4.78	40.62	7.22	7.21	7.62	7.24	7.64
	DRT _I	15.64	35.97	7.17	7.22	8.61	7.29	8.70
	DK _I	12.40	37.58	7.64	7.65	8.73	7.71	8.81

Tabelle 5.5: Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 2. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für die Abgasuntersuchung im WLTP-Zyklus basierend auf den Daten der Beutelmethode als auch der Modaldaten. Getestet wurden Diesel als Referenz (DRef), sowie die Tenside SMO (DSMO) sowie Marlox RT64 (DRT) und das *Krambsche* System (DK). Grau hinterlegt ist jeweils der mit korrigierter Dichte berechnete tatsächliche Kraftstoffverbrauch reinen Diesels als Vergleichsgröße.

Messung	System	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ [wt-%]	H_i [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	FC_{abs} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	FC_{kD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	$\text{FC}_{\text{kD-Hn}}$ [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	FC_{oW} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	$\text{FC}_{\text{oW-Hn}}$ [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]
Beutel	DRef _{II}	0.0	42.90	7.19	7.25	7.25	—	—
	DSMO _{II}	12.74	37.22	7.18	7.15	8.24	7.21	8.31
	DRT _{II}	16.51	35.60	7.87	7.82	9.42	7.91	9.53
	DK _{II}	16.12	35.99	7.26	7.23	8.61	7.31	8.71
Modal	DRef _{II}	0.0	42.90	7.53	7.48	7.48	—	—
	DSMO _{II}	12.43	37.35	7.32	7.35	8.45	7.42	8.52
	DRT _{II}	16.17	35.74	7.96	8.02	9.62	8.11	9.73
	DK _{II}	15.77	36.14	7.39	7.42	8.81	7.50	8.91

Aus dem Vergleich der beiden Messreihen miteinander, innerhalb der Messreihe zwischen Beutelmethode und Modaldaten sowie innerhalb der einzelnen Methoden zwischen dem Diesel als Referenz und den wasserhaltigen Kraftstoffemulsionen lassen sich verschiedene Erkennt-



nisse ableiten. Vergleicht man zuerst die Modaldaten einer Messung mit den Ergebnissen der Beutelmethode innerhalb einer Messreihe, so zeigen sich bei den Modaldaten immer höhere Verbrauchswerte. Dies resultiert aus den an der Nachweisgrenze arbeitenden Messsensoren, wodurch systematische Ungenauigkeiten aufgetreten sind. Die Auswertung der Modaldaten muss daher vor dem Hintergrund dieser Ungenauigkeiten geschehen.

Der Dieserverbrauch absolut (FC_{abs}) in den beiden Referenzmessungen mit der Beutelmethode ergeben vergleichbare Werte, die nur um ca. 2% von einander abweichen. Die Ergebnisse der Modaldaten für die Referenzmessung bestätigen dies, jedoch liegt der Verbrauch jeweils höher als bei der Beutelmethode, wobei die Abweichung beides mal ca. 4.5% entspricht. Der Vergleich des Kraftstoffverbrauchs mit korrigierter Dichte (FC_{kD}) bestätigt die aus der Dichtemessung bereits bekannte Annahme, dass ein Dichtewert von $0.835 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für reinen Diesel zu hoch gewählt war und die resultierende Verbrauchsangabe zu gering war. Die Werte für FC_{kD} weisen ebenfalls nur geringe Abweichungen von einander auf, sowohl was die Beutelmethode als auch die Modaldaten anbelangt. Insgesamt können die beiden Referenzmessungen als konsistent angesehen werden und somit als Vergleichsbasis für andere Messungen dienen. Grau hinterlegt ist der tatsächlich Kraftstoffverbrauch, der mit korrigierter Dichte berechnet wurde und als Vergleichsgröße dient.

Wird der Wasseranteil individuell korrekt in die Dichte des Prüfkraftstoffs eingerechnet, so folgt bei der Beutelmethode für die wasserhaltigen Kraftstoffe ein generell niedrigerer Verbrauch verglichen mit dem Absolutverbrauch, da bei den Absolutwerten mit $0.835 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ eine zu geringe Dichte angenommen wurde. Bei den Modaldaten ist kein eindeutiger Trend zu erkennen, was aber mit den Ungenauigkeiten der Sensoren erklärt werden kann. Wie auch schon beim reinen Diesel ergibt sich aus der angenommenen Dichte das Problem, dass die FC_{abs} -Werte nicht zu Vergleichszwecken geeignet sind, da zum einen die Dichte für reinen Diesel zu hoch und für Emulsionskraftstoffe zu niedrig gewählt wurde. Zusätzlich hat das *Krambsche* System unterschiedlich viel Wasser genutzt, was die Dichtewerte zusätzlich beeinflusst. Daher wird für die weitere Auswertung auf die dichtekorrigierten Verbrauchswerte FC_{kD} und FC_{oW} zurückgegriffen. In beiden Messreihen zeigt sich bei den FC_{kD} -Werten für SMO eine Einsparung an Kraftstoff im Vergleich zum Diesel, sowohl bei den Beutelmessungen als auch bei den Modaldaten. Es gab ebenfalls eine solche Einsparung bei DRT_{I} , während hingegen bei DRT_{II} eine Zunahme festzustellen ist. Das DK-System wies hingegen in der ersten Messung einen Mehrverbrauch auf, in der zweiten dann eine Einsparung. Stellt man diese Beobachtung den genutzten Wasseranteilen gegenüber, so ist kein klarer Trend zu erkennen, weder zwischen den beiden Messreihen, noch zwischen den einzelnen Kraftstoffsystemen. Die Schwankungen der Verbrauchswerte mit Wasser sind in etwa der gleichen Größenordnung wie die Abweichungen zwischen den Dieselmessungen. Auffällig ist allerdings, dass die höchsten Verbrauchswerte beim höchsten Wassereinsatz zu verzeichnen sind.

Durch den Einsatz von Wasser ist der Heizwert der Emulsionskraftstoffe geringer als die des Referenzdiesels, und muss für diese daher auf den Dieselheizwert normiert werden. Die so erhaltene Größe $FC_{\text{kD-Hn}}$ entspricht dem Verbrauch an Emulsionskraftstoff, die den glei-

chen Heizwert hat wie der als Vergleichsgröße dienende Dieselverbrauch FC_{kD} und ist der Kraftstoffverbrauch, bei dem der gleiche Energiegehalt in den Brennraum einbracht wird. Für beide Messreihen zeigt sich bei allen Messungen ein geringer Verbrauch als der jeweilige FC_{kD-Hn} -Wert. Somit wurde, unabhängig vom tatsächlichen Verbrauch, weniger Energieeintrag benötigt um den Testzyklus zu absolvieren, entsprechend ist Effizienz des Motors bezogen auf den Eintrag durch den Wassereinsatz grundsätzlich gestiegen. Dies deutet darauf hin, dass die Verbrennung im Motor wasserunterstützt schneller bzw. vollständiger ablief und somit die Energie des Kraftstoffs besser ausgenutzt werden konnte.

Das Wasser kann bei der Verbrennung die NO_x -, die CO - und CO_2 - und die HC -Emission beeinflussen, trägt jedoch nicht zu diesen bei. Entsprechend entstehen die Emissionen nur aus der Verbrennung des Diesel und den Tensiden. Dem zufolge ist es zweckmäßig sich den Kraftstoffverbrauch nur auf diese beiden Komponenten bezogen zu betrachten. Allgemein betrachtet sind sich die Werte für FC_{oW} und FC_{kD} sehr ähnlich und weisen die gleichen Gemeinsamkeiten und Unterschiede auf. Bei den FC_{oW} -Werten für DSMO ist in beiden Messreihen erneut eine leichte Einsparung an Kraftstoff bezogen auf Diesel zu erkennen, sowohl bei den Modaldaten als auch bei der Beutelmessung. Wie bereits bei den FC_{kD} -Werten zeigt sich in der ersten Messreihe für DRT eine geringfügige Einsparung beim FC_{oW} , bei der zweiten Messung jedoch ein deutlicher Anstieg. Bei den Messungen ohne Tensid aber mit Wasser ist hingegen bei beiden Messungen nur ein Mehrverbrauch festzustellen. Vergleicht man die FC_{oW} -Werte mit den auf den Dieselheizwert normierten, so zeigt sich auch hier, dass ein deutlich geringer Energiegehalt der Verbrennung zugeführt wurde.

Insgesamt lässt sich an den beiden ersten Messreihen erkennen, dass SMO das am besten geeignete Tensid war und der Wassereinsatz ohne Tenside die schlechtesten Ergebnisse lieferte. RT64 liegt zwischen den beiden Ergebnissen. Generell zeigten die Messungen jedoch, dass unter der Verwendung der korrigierten Dichte die Verbräuche kaum vom Referenzdiesel abweichen und es lediglich zum Teil leichte Einsparung und zum Teil Mehrverbräuche gibt. Bemerkenswert ist, dass bei allen Messungen grundsätzlich ein geringer Energieeintrag in den Brennraum erfolgte als bei den Messungen mit dem Referenzdiesel und somit von einer besser ablaufenden Verbrennung ausgegangen werden kann.

Nachstehend sind in Tabelle 5.6 die Verbrauchsergebnisse der 3. Messreihe mit Diesel im WLTP-Zyklus für die Modaldaten als auch der Beutelmethode aufgelistet. Untersucht wurde Diesel als Referenz sowie je zweimal der Einsatz der Tenside Emuldac AS-6 und SMO (katalysatorfrei hergestellt).



Tabelle 5.6: Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 3. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für die Abgasuntersuchung im WLTP-Zyklus basierend auf den Daten der Beutelmethode als auch der Modaldaten. Getestet wurden Diesel als Referenz (DRef), sowie zweimal die Tenside Emuldac AS-6 (DEmu) und SMO kat.-frei (DSMOk). Grau hinterlegt ist jeweils der mit korrigierter Dichte berechnete tatsächliche Kraftstoffverbrauch reinen Diesels.

Messung	System	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ [wt-%]	H_i [$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$]	FC_{abs} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	FC_{kD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	$\text{FC}_{\text{kD-Hn}}$ [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	FC_{oW} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	$\text{FC}_{\text{oW-Hn}}$ [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]
Beutel	DRef _I	0.0	42.90	6.99	6.94	6.94	—	—
	DSMOk _{III}	14.29	36.56	7.28	7.32	8.59	7.40	8.68
	DSMOk _{II}	5.95	40.12	7.13	7.12	7.62	7.15	7.64
	DEmu _I	4.17	40.90	7.13	7.14	7.49	7.16	7.51
	DEmu _{II}	6.2	40.03	7.26	7.27	7.79	7.30	7.82
Modal	DRef _I	0.0	42.90	7.22	7.16	7.16	—	—
	DSMOk _{III}	13.93	36.71	7.50	7.54	8.81	7.61	8.90
	DSMOk _{II}	5.79	40.19	7.33	7.34	7.83	7.36	7.86
	DEmu _I	4.06	40.94	7.32	7.33	7.68	7.35	7.70
	DEmu _{II}	6.05	40.10	7.44	7.47	7.99	7.49	8.02

Wie bei den ersten beiden Messreihen auch diente Diesel als Referenz. Der Vergleich der Modaldaten mit der Beutelmethode ergibt konsistente Werte, die nur ca. 3.2% voneinander abweichen. Auch bei einem Vergleich mit den ersten beiden Messreihen können die Verbrauchswerte als konsistent angesehen werden, so dass der FC_{kD} -Werte erneut als Vergleichsweise für die Auswertung genutzt wurde.

Die Verbrauchswerte mit korrigierte Dichte sind bei beiden Messungen im Beutel als auch bei den Modaldaten zwischen ca. 2.6 und 5.3% höher als die Referenz. Im Gegensatz zu den ersten beiden Messreihen konnte somit keine Kraftstoffeinsparung erreicht werden. Dies kann darauf hindeuten, dass durch den fehlenden Katalysator während des Herstellungsprozesses die Ausbeute an SMO geringer als bei konventionellem SMO ist und demnach das Tensid weniger effizient bei einem Emulgiervorgang im Testfahrzeug war um den hohen Wasseranteil von etwa 14.29% zu solubilisieren. Zudem kann der Wasseranteil für die im WLTP-Zyklus abgerufene Last zu hoch sein, so dass sich der Wasseranteil negativ auf den Verbrauch auswirkt. Da jedoch die Mehrverbräuche gering sind, kann katalysatorfrei hergestelltes SMO als Tensid grundsätzlich genutzt werden. Dennoch zeigt sich an den $\text{FC}_{\text{kD-Hn}}$ -Werten wieder, dass durch den Wassereinsatz ein geringer Heizwert in den Brennraum eingebracht wurde, selbst mit einem höheren tatsächlichen Verbrauch. Der Vergleich von FC_{oW} mit FC_{kD} -Werten zeigt nur geringfügige Unterschiede und bestätigen deren Ergebnisse, wobei die FC_{oW} -Werte leicht höher sind. Eine Gegenüberstellung der beiden Untersuchungsmethoden ergibt auch hier erneut höhere Verbrauchswerte bei den Modaldaten, sowohl bei FC_{kD} als auch FC_{oW} .

Für das Emuldac AS-6 ergeben sich bei beiden Messungen Mehrverbräuche von 2.88 und 4.90% bei der Beutelmessung bzw. 2.37 und 4.33% bei den Modaldaten. Auch beim FC_{ow} lassen sich vergleichbare Werte erkennen und die Verbrauchswerte bei den Modaldaten sind höher als bei der Beutelmessung. Der direkte Vergleich mit dem katalysatorfreiem SMO ergibt nahezu identische Werte, so dass keins der beiden Tenside als effizienter angesehen werden kann. Wie auch schon bei den bisherigen Systemen mit Wasser liegt der tatsächliche Verbrauch unter dem auf den Dieselheizwert normiertem, so dass auch mit Emuldac AS-6 ein geringer Energieeintrag der Verbrennung zugeführt wurde, jedoch ist zwischen Wassergehalt und Kraftstoffverbrauch keine eindeutige Tendenz zu erkennen und die Abweichungen der Verbrauchswerte bei Wasserbeimischung sind vergleichbar mit den drei Dieselreferenzmessungen. Der höchste Kraftstoffverbrauch wurde allerdings erneut beim höchsten Wassergehalt erreicht, so dass der Zusammenhang zwischen Wasseranteil und Kraftstoffverbrauch genauer untersucht wurde.

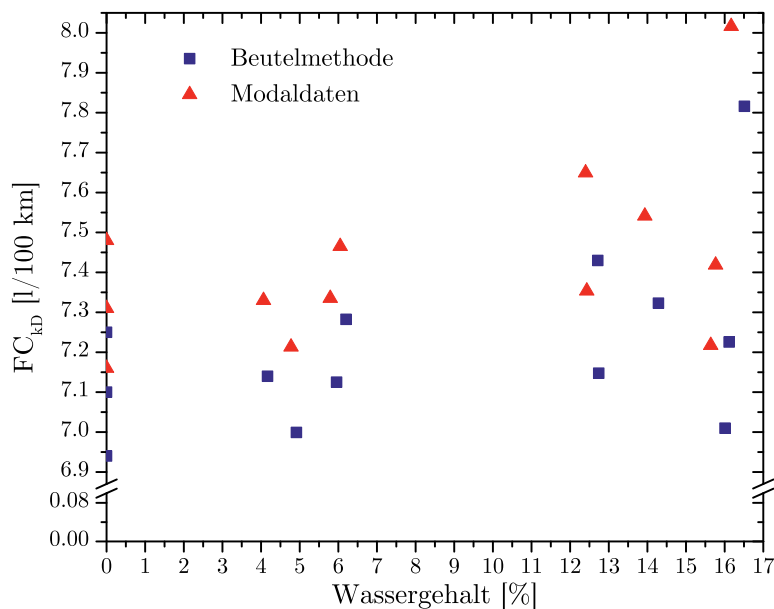


Abbildung 5.2: Vergleich des Wassergehalts mit den Kraftstoffverbräuchen für alle drei Dieselmessreihen jeweils für die Beutelmethode und die Modaldaten. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar. Die niedrigen Wassergehalte resultieren aus dem vorzeitigen Ausfall des elektronischen Mischsystems im Testfahrzeug.

In Abbildung 5.2 sind die Kraftstoffverbräuche gegen den Wassergehalt von alle drei Messreihen dargestellt, einmal für die Beutelmethode und einmal für die Modaldaten. In der Auftragung lässt sich der generell höhere Verbrauch berechnet aus den Modaldaten ablesen sowie eine damit einhergehender geringer Wassergehalt. Auffällig ist, dass der Verbrauch bei den Modaldaten immer um ca. 2.5 bis 3 % erhöht ist, unabhängig vom jeweiligen tatsächlichen Verbrauch. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Kraftstoffverbrauch ist allgemein nicht festzustellen, lediglich das beim höchsten Wassergehalt auch der höchste Kraftstoffverbrauch zu verzeichnen ist. Für knapp 13% Wasseranteil ergaben sich zwei verschiedene Verbräuche, für gut 16% drei verschiedene, die jeweils alle unterschiedlich hoch waren.



Zudem ergab sich ein Verbrauch von ca. $7 \frac{1}{100 \text{ km}}$ sowohl bei 5 als auch bei 16% Wassergehalt und ein Verbrauch von ca. $7.1 \frac{1}{100 \text{ km}}$ bei ca. 4, 6 als auch 13% Wasseranteil. Des Weiteren ist anhand der Abbildung zu erkennen, dass die Verbrauchswerte mit Wassereinsatz ungefähr in der gleichen Größenordnung von einander abweichen wie die drei Referenzmessungen.

Zusammenfassung Kraftstoffverbrauch

Abschließend kann über den Kraftstoffverbrauch festgehalten werden, dass sich bei allen Dieselmessungen der Verbrauch im Bereich von ca. 7 bis $7.5 \frac{1}{100 \text{ km}}$ befand (Beutelmethode) und lediglich bei einer Einzelmessung ein Wert von etwa $7.8 \frac{1}{100 \text{ km}}$ auftrat. Demnach wurde durch den Wassereinsatz nur geringfügige Verbrauchsänderungen bewirkt, deren Ausmaß sich nicht von der Abweichung unterschied, die bei den Referenzmessungen zu beobachten waren. Je nach System gab es geringfügige Einsparungen, keine nennenswerte Verbrauchsänderung oder eine leichte Verbrauchserhöhung und zudem sind die Verbrauchswerte nicht eindeutig mit dem Wassergehalt korreliert. Entsprechend kann der Einfluss des Wassereinsatzes zwar als uneindeutig, aber auch als insignifikant betrachtet werden. Positiv hervorzuheben ist jedoch, dass bei allen Messungen mit Wasserbeimischung ein geringerer Heizwert als bei der Dieselreferenzmessung benötigt wurde, um den WLTP-Zyklus zu absolvieren.

Abschließend sind in Tabelle 5.7 die prozentuale Abweichungen der FC_{kD} -Werte für den gesamten WLTP-Zyklus der wasserhaltigen Dieselemulsionen vom Diesel aufgelistet, wobei auffällig ist, dass in der dritten Messreihe bei keiner Messung eine Kraftstoffeinsparung erzielt wurde. Die Werte dienen der weiteren Auswertung der Abgasemissionen.

Tabelle 5.7: Übersicht der ermittelten prozentualen Abweichung der Kraftstoffverbräuche (FC_{kD}) für den gesamten WLTP-Zyklus vom jeweiligen Dieselreferenzwert.

Messung	Messreihe 1		Messreihe 2		Messreihe 3	
	System	Abweichung [%]	System	Abweichung [%]	System	Abweichung [%]
Beutel	DRef _I	0.0	DRef _{II}	0.0	DRef _{III}	0.0
	DSMO _I	-1.46	DSMO _{II}	-1.37	DSMO _{kI}	5.50
	DRT _I	-1.31	DRT _{II}	7.86	DSMO _{kII}	2.65
	DK _I	4.61	DK _{II}	-0.29	DEmu _I	2.87
					DEmu _{II}	4.78
Modal	DRef _I	0.0	DRef _{II}	0.0	DRef _{III}	0.0
	DSMO _I	-1.28	DSMO _{II}	-1.63	DSMO _{kI}	5.30
	DRT _I	-1.22	DRT _{II}	7.24	DSMO _{kII}	2.42
	DK _I	4.69	DK _{II}	-0.76	DEmu _I	2.35
					DEmu _{II}	4.24

5.1.2 Kohlenstoffmonooxid und -dioxidemissionen (CO und CO₂)

Wie eingangs des Unterabschnitt 5.1.1 erwähnt, entsteht bei der Verbrennung überwiegend CO₂. Daher wurden als nächstes die Kohlenstoffoxidemissionen (CO- und CO₂-Emissionen) ausgewertet. Hierzu wurde zuerst berechnet, aus welcher Kraftstoffkomponente welcher Anteil der Emissionen stammte und darüber hinaus wurden die Emissionskonzentrationen zeitaufgelöst anhand der Modaldaten analysiert sowie die effektiven Massenemissionen ausgewertet. Die verbrannten Emulsionen bestanden nur aus zwei Komponenten, die bei der Verbrennung CO und CO₂ erzeugten, der Diesel und das jeweilige Tensid. Hierbei stammte der größte Teil der Emissionen vom Diesel, da dieser einen deutlich größeren Anteil an der Emulsion hatte. Die Verhältnisse können nach der folgenden Formel bestimmt werden:

$$w_{i,\text{CO}_2} = x_{i,\text{CO}_2} \cdot n_{i,\text{CO}_2} \quad (5.4)$$

Hierbei sind w_{i,CO_2} der Massenanteil an CO₂ der Komponente i , x_{i,CO_2} der Molanteil CO₂ bei vollständiger Verbrennung der Komponente i basierend auf der Emulsionszusammensetzung und n_{i,CO_2} die Anzahl CO₂ in Mol bei vollständiger Verbrennung der Komponente i basierend auf der Summenformel. Damit lässt sich der prozentuale CO₂-Anteil W_{i,CO_2} für Diesel bzw. das jeweilige Tensid berechnen:

$$W_{i,\text{CO}_2} = \frac{w_{i,\text{CO}_2} \cdot 100}{\sum w_{i,\text{CO}_2}} \quad (5.5)$$

Die Anteile für die einzelnen untersuchten Emulsionen sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Wie erwartet wurden über 98% der CO₂-Emission durch die Verbrennung von Diesel erzeugt.

Tabelle 5.8: Übersicht der prozentualen Anteile der CO₂-Emission für Diesel und Tenside in den jeweiligen Zusammensetzungen.

System	$W_{\text{Diesel,CO}_2}$ [%]	$W_{\text{Tensid,CO}_2}$ [%]
DSMO	98.42	1.56
DRT	98.51	1.49
DEmu	98.40	1.60

In den nachfolgenden Abbildungen 5.3 und 5.4 sind die gemessenen CO- und CO₂-Emissionen in ppm der Modaldaten für reinen Diesel für alle drei Messreihen (Messreihe 1 oben, 2 mittig und 3 unten) über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus aufgetragen (rot). Zusätzlich sind noch der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) und die vier Phasen, von links (Phase I) nach rechts (Phase IV) durch schwarz gestrichelte Linien, mit eingetragen.

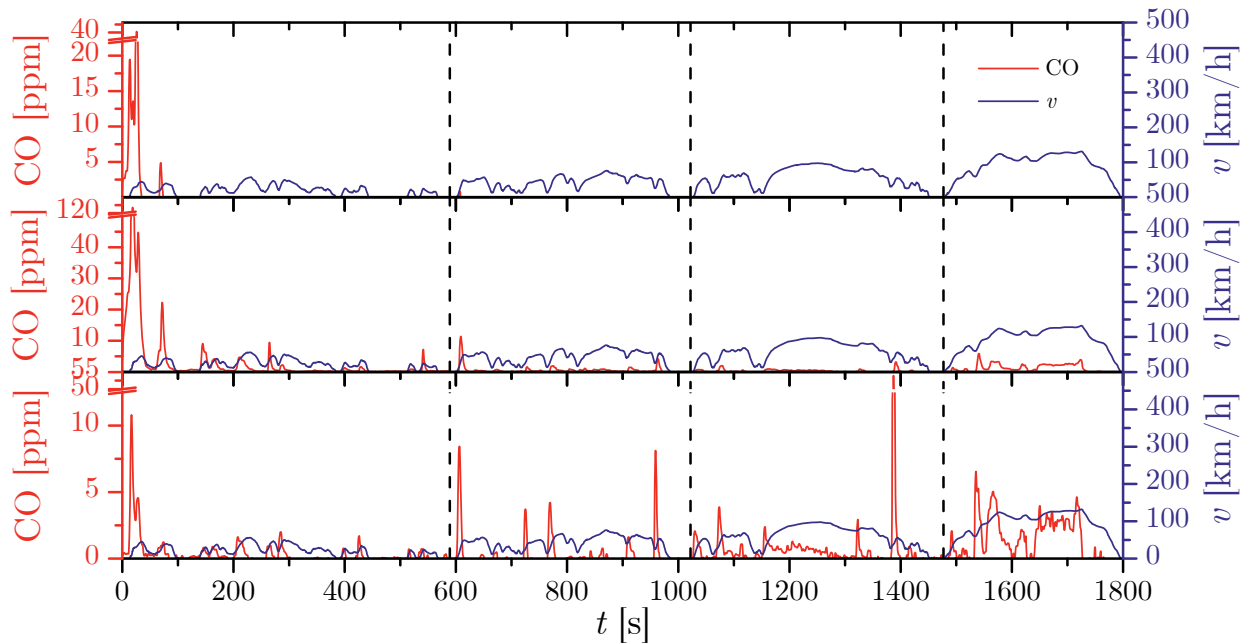


Abbildung 5.3: Auftragung der gemessenen CO-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, in der Mitte die zweite und unten die dritte Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

Bei allen drei Messreihen gibt es in den ersten knapp 100 Sekunden des Zyklus ein extremen Anstieg der CO-Emission, der im weiteren Verlauf nicht mehr zu beobachten ist und besonders in den ersten beiden Messungen auftritt. Vor allem in der zweiten Messreihe werden so kurzzeitig CO-Konzentration von über 120 ppm erreicht. Zudem gibt es in der dritten Messreihe bei ca. 1400 s einen kurzfristigen Anstieg auf über 50 ppm. Bei der ersten Messreihe wurden über große Teile des WLTP-Zyklus negative Werte für die CO-Emissionen erhalten, die in den Abbildungen nicht wiedergegeben wurden. Die Ursache für die hohen Werte könnte eine zu Beginn nicht korrekt ablaufende Verbrennung sein, so dass es nicht zur vollständigen Oxidation kam. Die negativen Werte sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Messsensoren zurückzuführen, die an der Nachweisgrenze arbeiteten.

Die Abbildung 5.4 beinhaltet den Verlauf der CO_2 -Emission der drei Messreihen über die WLTP-Dauer. Die Verläufe sind nahezu identisch und es gibt nur geringe Abweichungen. Diese können aus dem Fahrverhalten des Testfahrers resultieren. Der Verlauf des WLTP-Zyklus lässt sich in etwa am Anstieg oder Abfall der Kurve für CO_2 ablesen. Stieg beispielsweise die Geschwindigkeit im Zyklus an, so stieg auch die CO_2 -Emission. Insgesamt können die drei Messreihen als konsistent angesehen werden.

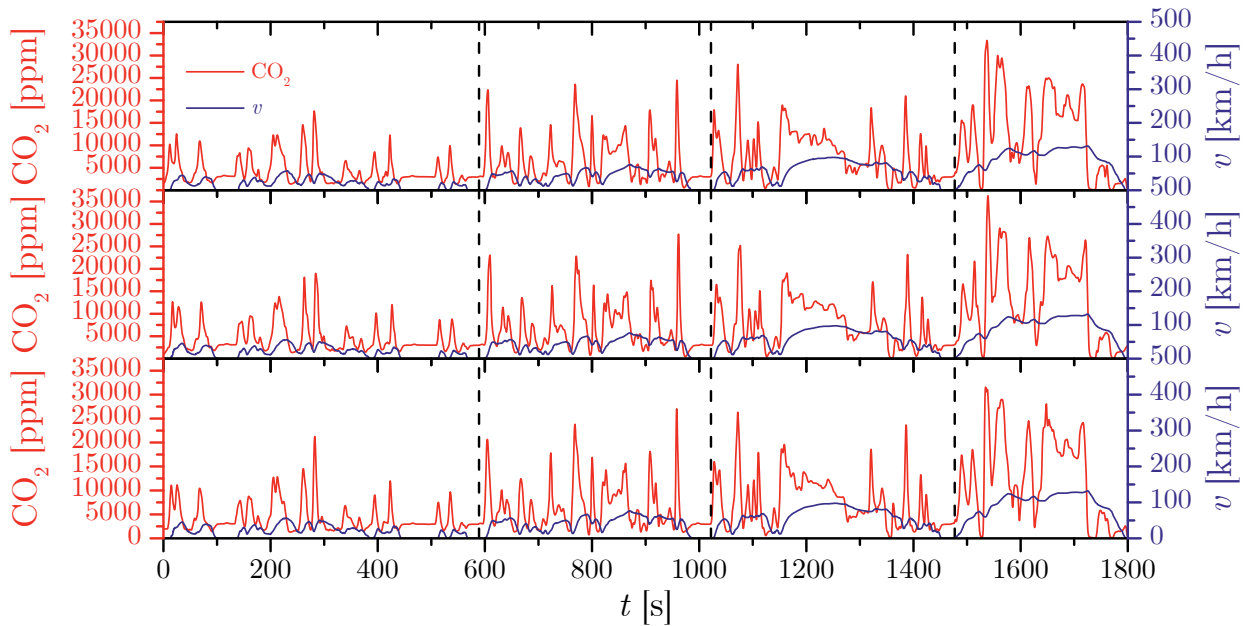


Abbildung 5.4: Auftragung der gemessenen CO_2 -Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, in der Mitte die zweite und unten die dritte Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

Analog zu den beiden Abbildungen 5.3 und 5.4 sind in Abbildungen 5.5 und 5.6 die CO - und CO_2 -Emissionen für die Emulsionen mit Diesel und 2% SMO der ersten beiden Messreihen dargestellt, zusätzlich noch mit dem Verlauf der jeweiligen Emissionen des Referenzdiesels (grün). Bei beiden Messungen ist ebenfalls ein deutlicher Anstieg der Emissionen in den ersten 100 Sekunden zu beobachten, analog zum Referenzdiesel, wobei der Anstieg nicht so stark ausfiel. Dies spricht für ein systematisches Problem bei der Verbrennung zu Beginn des Zyklus. In beiden Messreihen befand sich die CO -Konzentration über den Großteil des Zyklus bei unter 2 ppm, lediglich bei Beschleunigungssituationen kam es kurzzeitig zu einem Anstieg, sowie in der letzten Phase des Zyklus, in der eine höhere Leistung des Motors abgerufen wurde. Bei beiden Situationen ist die Verbrennungsdauer kurz und es steht somit weniger Zeit für eine vollständige Oxidation zur Verfügung, so dass damit die CO -Emission erklärt werden können. Der Verlauf der CO -Emission deckt sich weitestgehend mit denen der Referenz, es lässt sich jedoch anhand der 2. Messreihe erkennen, dass auftretende Emissionsspitzen des Referenzdiesels in der Regel bei der Emulsion durch den Einsatz von Wasser nicht oder nur abgeschwächt auftraten. Da die Masse der emittierten Emissionen der Fläche unter der Kurve entspricht, lässt sich anhand des Verlaufs der zweiten Messreihe eine Reduktion der CO -Masse ableiten. Hierbei muss jedoch der Kraftstoffverbrauch berücksichtigt werden, der für die SMO-haltigen Emulsionen etwas niedriger war als beim Diesel (vgl. Tabelle 5.7).

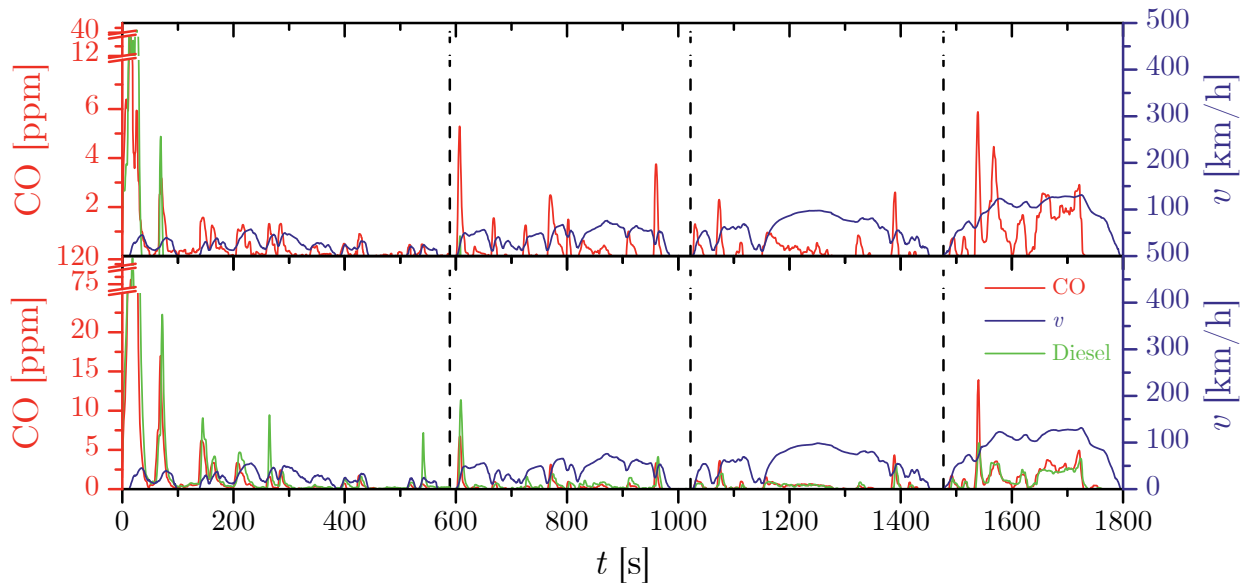


Abbildung 5.5: Auftragung der gemessenen CO-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf des Referenzdiesels dargestellt (grün).

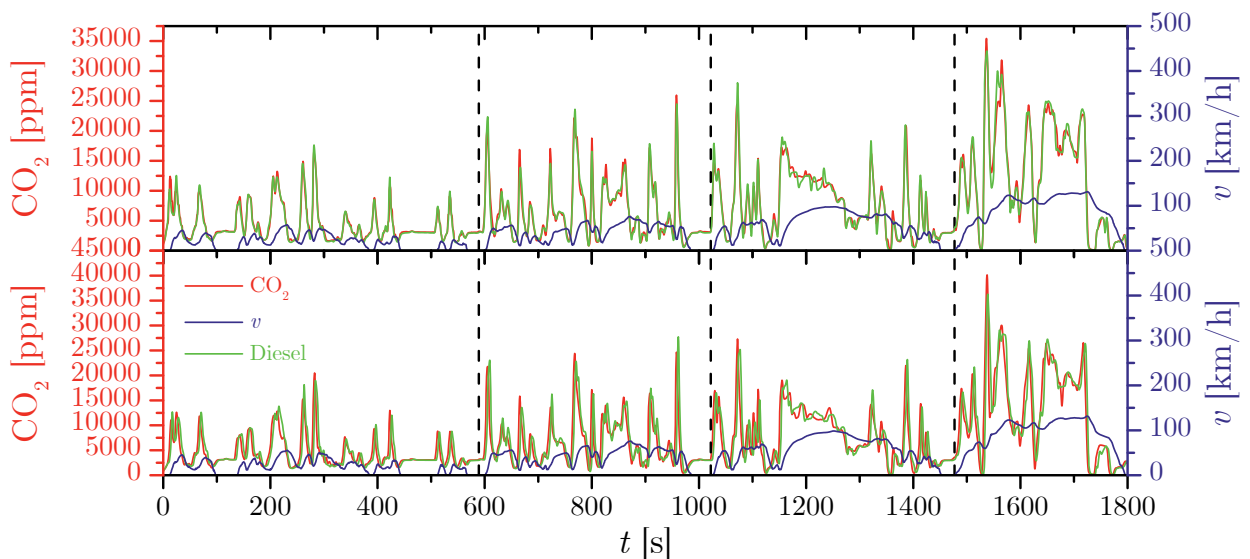


Abbildung 5.6: Auftragung der gemessenen CO₂-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel 2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf des Referenzdiesels dargestellt (grün).

Der Verlauf der gemessenen CO₂-Emission ist bei beiden Messreihen nahezu deckungsgleich mit dem Verlauf der Referenzmessung, nur in wenigen Fällen gibt es geringfügige nicht signifikante Abweichungen, meist bei Peakspitzen. Auch der Verlauf der beiden Messungen untereinander verglichen ist nahezu gleich, auch wenn in der ersten Messung bedingt durch den Ausfall der Mischelektronik nur zu Beginn des Zyklus Wasser in die Verbrennung eingetragen wurde. Der Verlauf des WLTP-Zyklus ist gut am Verlauf der CO₂-Emission abzulesen.

Bei Beschleunigungen oder Abbremsvorgängen kam es entsprechend zu einem Anstieg bzw. Abfall des Kurvenverlaufs. Abweichende Peakspitzen, die mit dem Kurvenverlauf des WLTP-Zyklus nicht übereinstimmen sind das Resultat des Einflusses des Testfahrers.

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die Messergebnisse der Modaldaten für die Emulsion mit RT64 gezeigt.

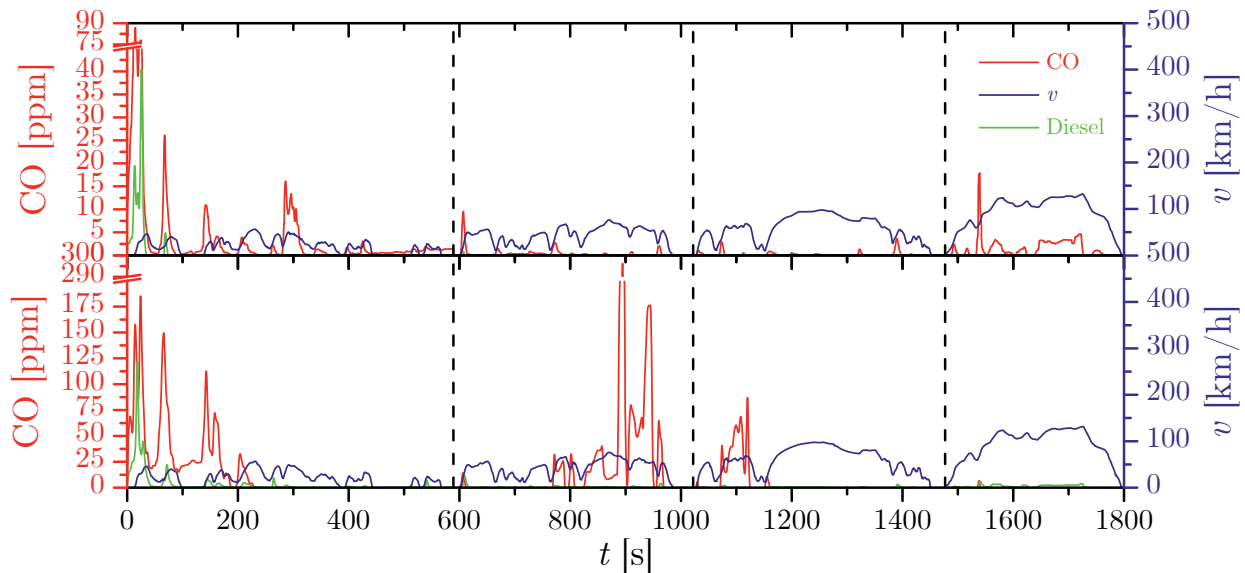


Abbildung 5.7: Auftragung der gemessenen CO-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf des Referenzdiesel dargestellt (grün).

Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen gibt es auch beim Einsatz mit RT64 zu Beginn des Zyklus einen starken Anstieg der CO-Emission. Dieser fällt dabei noch deutlicher aus als bei der Referenz, erreicht Höchstwerte von ca. 90 ppm in der ersten und 180 ppm in der zweiten Messung und dauert länger an. Zudem zeigen sich in beiden Messungen erneut höhere Peaks, die bei der Dieselmessung nicht auftraten. Darüber hinaus gibt es in Phase II und III der zweiten Messung wiederholt starke Zunahmen der CO-Emission, die in der ersten Messung als auch in der Referenzmessung nicht zu beobachten waren. Dabei liegt der Spitzenwert knapp 300 ppm und beträgt somit deutlich mehr als das 100-fache der Referenz. Werte dieser Größenordnung, die sich zudem noch über einen Zeitraum von über einer Minute erstrecken, lassen sich nur mit einem grundlegenden Problem im Motor erklären, wie zum Beispiel mit einer temporären nicht korrekt funktionierenden Einspritzung, oder mit einem Leistungsabfall, der durch erhöhten Kraftstoffverbrauch ausgeglichen wurde. Da diese Messung einen Mehrverbrauch aufweist (vgl. Tabelle 5.7), lassen sich damit die Emissionssteigerungen begründen. Vergleichbare Emissionszunahmen sind in der ersten Messung nicht zu verzeichnen, ebenso kein Mehrverbrauch, nur in Phase IV gibt es eine geringfügige Steigerung der Emissionen aufgrund der benötigten höheren Motorleistung.

Die Auftragung der CO_2 -Emission bestätigt den bereits bei den CO -Emission vermuteten Mehrverbrauch der zweiten Messung. Es zeigt sich wieder eine starke Zunahme der Konzentration in der zweiten und dritten Phase des WLTP-Zyklus. Abgesehen von dieser Abweichung entspricht der restliche Verlauf effektiv dem der Referenzmessung, so dass sich der Mehrverbrauch nur auf diese temporären Teil des Zyklus beschränkt. Der Verlauf der Emission der ersten Messung ist ebenfalls sehr kongruent mit der Referenz, lediglich bei einzelnen Peaks kommt es zu Abweichungen, insbesondere in der IV Phase bei einem Beschleunigungsvorgang steigt die CO -Konzentration kurzzeitig sprunghaft auf einen Wert von ca. 40 000 ppm an. Dies kann jedoch mit Schwankungen im Fahrverhalten erklärt werden. Der ansonsten annähernd deckungsgleiche Verlauf mit der Referenz stimmt mit dem ebenfalls fast gleichem Kraftstoffverbrauch überein.

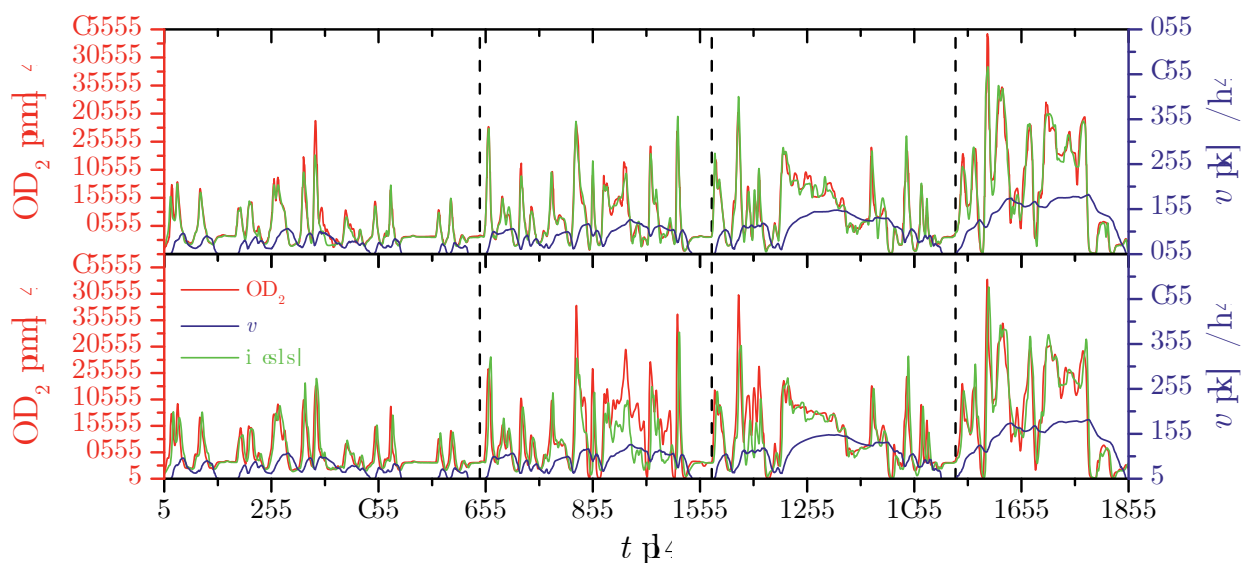


Abbildung 5.8: Auftragung der gemessenen CO_2 -Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf des Referenzdiesel dargestellt (grün).

In den nachfolgenden Abbildungen 5.9 und 5.10 sind die Emissionsverläufe für die Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz aufgetragen. Bei den CO -Emission zeigt sich im ersten Drittel von Phase I ein signifikanter Anstieg der CO -Konzentration. Dieser ist deutlich höher als die Referenz und übersteigt diese zum Teil um das Vielfache, so dass Spitzenwerte in beiden Messungen von ungefähr 240 ppm erreicht werden. Zudem ist die Dauer dieser hohen Konzentration länger als das beim Diesel der Fall war. In der ersten Messung kommt es zudem in Phase II für ca. 3 Minuten erneut zu einer starken Zunahme der Emissionen, wobei Werte von bis zu ca. 325 ppm erreicht wurden. Wie schon in der zweiten Messung mit RT64 kommt für diesen Konzentrationszuwachs ein Kraftstoffmehrverbrauch in Frage, der auch bei der Auswertung der Kraftstoffverbräuche ermittelt wurde (vgl. Tabelle 5.7). Die anhaltend lange hohe Konzentration spricht für ein grundlegend motorisches Problem, das ohne bewusste äußere Einwirkung nicht weiter auftrat. Bei der zweiten Messung als auch bei

der Dieselmessung konnten eine solche Zunahme der Emissionen nicht beobachtet werden, die beiden Verläufe sind entsprechend bis auf die Anfangszeit nahezu kongruent und die gemessenen Konzentrationen liegen im unteren einstelligen ppm-Bereich.

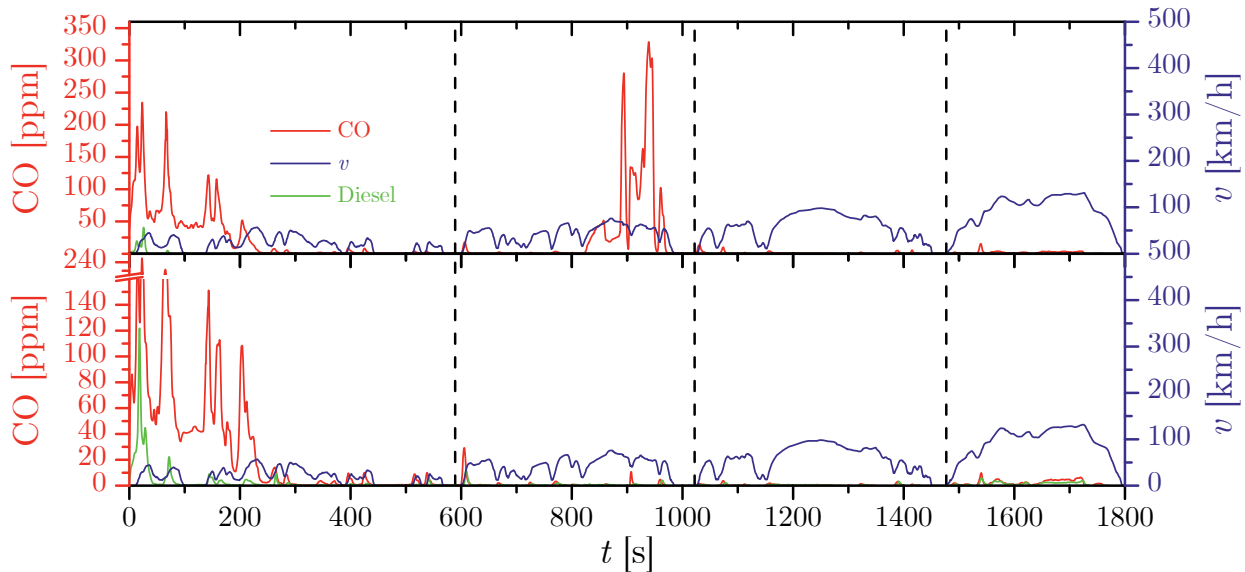


Abbildung 5.9: Auftragung der gemessenen CO-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf des Referenzdiesel dargestellt (grün).

Da der Zustand länger andauernder und höherer Emissionen zu Beginn des Zyklus bereits bei der Messung mit RT64 auftrat, aber nicht bei der Messung mit SMO, ist ein möglicher Erklärungsansatz ein zu hoher Wassergehalt im Emulsionskreislauf zu Beginn des Zyklus, da in Phase I nur geringe Leistungsanforderungen an den Motor gestellt werden und dadurch wenig Wasser benötigt wird. Zudem zeigte sich anhand der Auftragungen, dass die Emissionen bereits von der ersten Sekunde des Zyklus an erhöht waren, obwohl in den ersten 12 s des Zyklus die Geschwindigkeit 0 km/h beträgt und somit lediglich die Last des Leerlaufbetriebs am Motor anliegt. Die zu hohen Wassergehalte können noch aus der vorangegangenen Messung resultieren, da dies mit Phase IV endet, in der hohe Leitungen vom Motor gefordert werden und somit eine hohe Wasserbeimischung erfolgt. Entsprechend kann sich zu Beginn der nächsten Messung noch zu viel Wasser im Emulsionskreislauf befinden, da die vor Messbeginn durchgeführte Spülung der Leitungssysteme nicht ausreichend war. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass zum einen bei der Messung mit SMO der Effekt nicht auftrat weil vorher nur die wasserfreie Referenzmessung statt fand und zum anderen dadurch, dass mit der Zeit die CO-Konzentration wieder sinkt, da der Emulsionskreislauf in Phase I kontinuierlich mit nahezu wasserfreiem purem Diesel-Tensidgemisch nachgefüllt wird.

Ein weiterer Erklärungsansatz ist ein erhöhter Kraftstoffverbrauch zu Beginn des Zyklus, wie er auch vergleichbar in späteren Phasen auftritt und daraus höhere Emissionen resultieren. Da der Kraftstoffverbrauch sich effektiv aus den CO_2 -Emission berechnet, müsste ein solcher

Mehrverbrauch in den Auftragung der gemessenen CO_2 -Konzentrationen erkennbar sein. Bei den Messungen mit RT64 ist dies nicht der Fall und bei der Messung ohne Tensideinsatz ebenso nicht, wie in Abbildung 5.10 zu sehen ist. Demnach ist ein erhöhter Kraftstoffverbrauch wahrscheinlich nicht die Ursache.

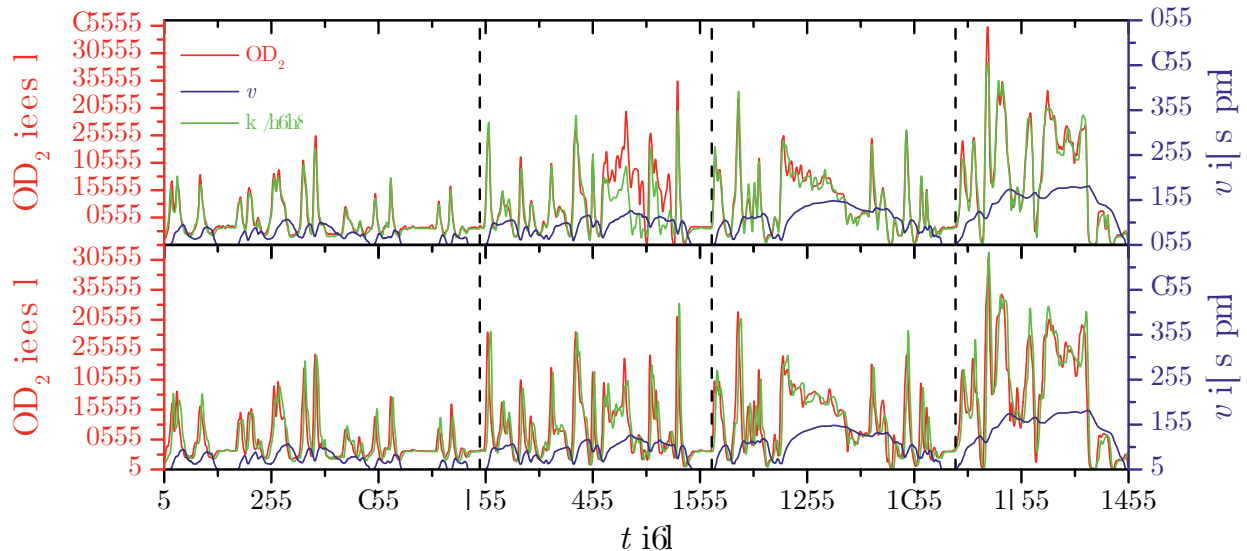


Abbildung 5.10: Auftragung der gemessenen CO_2 -Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

Der Verlauf der CO_2 -Emission ersten Messung bestätigt die Annahme aus der Auftragung der CO -Emission, dass in Phase II ein erhöhten Kraftstoffverbrauch eingesetzt hatte. Abgesehen von diesem Bereich ist der Verlauf mit der Dieselmessung etwa deckungsgleich, wobei die auftretenden Abweichungen mit dem Fahrverhalten erklärt werden können. Die zweite Messung ergab ein nahezu kongruenten Verlauf mit der Referenz, womit auch die fast gleichen Kraftstoffverbräuche mit dieser erklärt werden.

In der nachgestellten Abbildung 5.11 sind die CO -Emission der dritten Messreihe für Diesel mit 2% katalysatorfrei hergestelltem SMO gezeigt (rot), sowie der dritten Dieselmessung als Referenz (grün) gezeigt. Wie in den vorangegangenen Messungen auch gibt es zu Beginn des Zyklus einen starken Anstieg der Konzentration, der deutlich über dem der Referenz liegt und danach auf ein nahezu gleiches Niveau von wenigen ppm absinkt. In der ersten Messung kam es nach ca. 800 s erneut zu einer starken Zunahme der Emissionen mit Spitzenwerten von über 180 ppm, was durch einen erhöhten Kraftstoffverbrauch erklärt werden kann. Danach entsprach das Emissionsniveau etwa der Referenz bis zum Ende der Messung. In der zweiten Messung ist ein solcher Anstieg nicht zu beobachten, nur bei ca. 600 s gibt es eine kurzzeitige Erhöhung der Konzentration, die auch in der Referenzmessung auftrat.

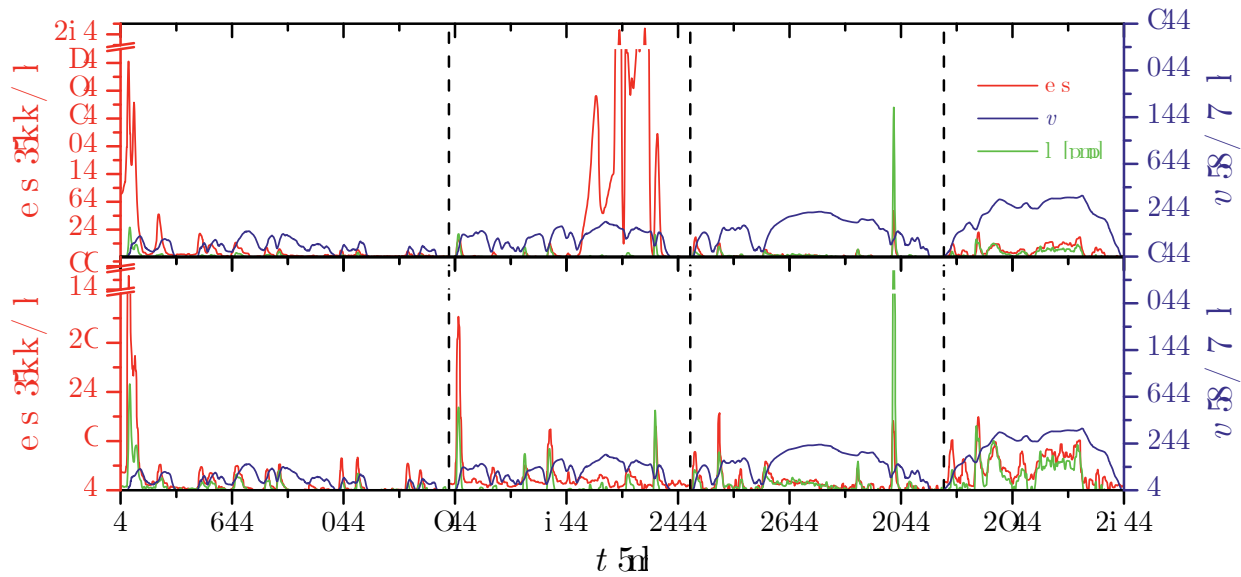


Abbildung 5.11: Auftragung der gemessenen CO-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% katalysatorfrei hergestelltem SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

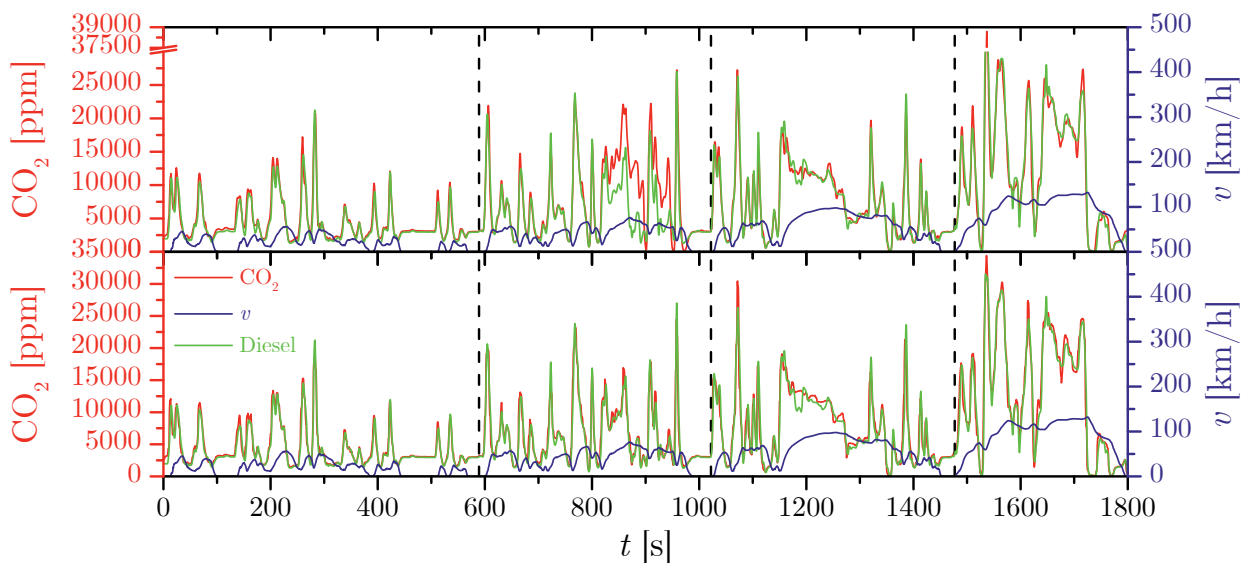


Abbildung 5.12: Auftragung der gemessenen CO₂-Emission in ppm (rot) der beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% katalysatorfrei hergestelltem SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

Die Auftragung der CO₂-Konzentration zeigt in der ersten Messung ebenfalls in der zweiten Phase einen deutlichen Anstieg der Werte, was auf einen höheren Kraftstoffverbrauch hindeutet. Aus den Berechnungen des Kraftstoffbedarf ergab sich auch ein Mehrverbrauch von ca. 5%, was die höheren Emissionswerte erklärt. Die vermehrten Emissionen zu Beginn des Zyklus lassen sich in dieser Form beim CO₂ nur bedingt wiederfinden, weder in der ersten



noch in der zweiten Messung. Abgesehen von der Emissionszunahme in Phase II sind die Verläufe fast deckungsgleich mit der Referenz.

Das Auftreten erhöhter Konzentrationen in Phase II konnte zum dritten mal detektiert werden, zuvor bei den Messungen mit RT64 und in der Messung ohne Tensideinsatz. Auffallend ist, dass dies in allen drei Fällen im Bereich von ungefähr 800 bis 1000 s gemessen wurde und somit von einer systematischen Ursache ausgegangen werden kann, zumal der Anstieg jedes mal mit einem Beschleunigungsvorgang im WLTP-Zyklus zusammenfiel.

Als letztes Tensid wurde das Emuldac AS-6 untersucht, dessen Emissionsergebnisse in Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellt sind. Wie in den vorigen Messung auch war eine Konzentrationszunahme an CO in beiden Messungen zu beobachten, die mit zunehmender Zeit abfiel und nach gut 200 s auf mit der Dieselmessung vergleichbare Werte abgesunken war. Dieser Verlauf bestätigt die Annahme, dass die hohen Konzentrationswerte aus einem zu hohen Wasseranteil resultieren. Der weitere Emissionsverlauf in beiden Messungen ist bis auf einzelne Peaks mit der Referenz kongruent.

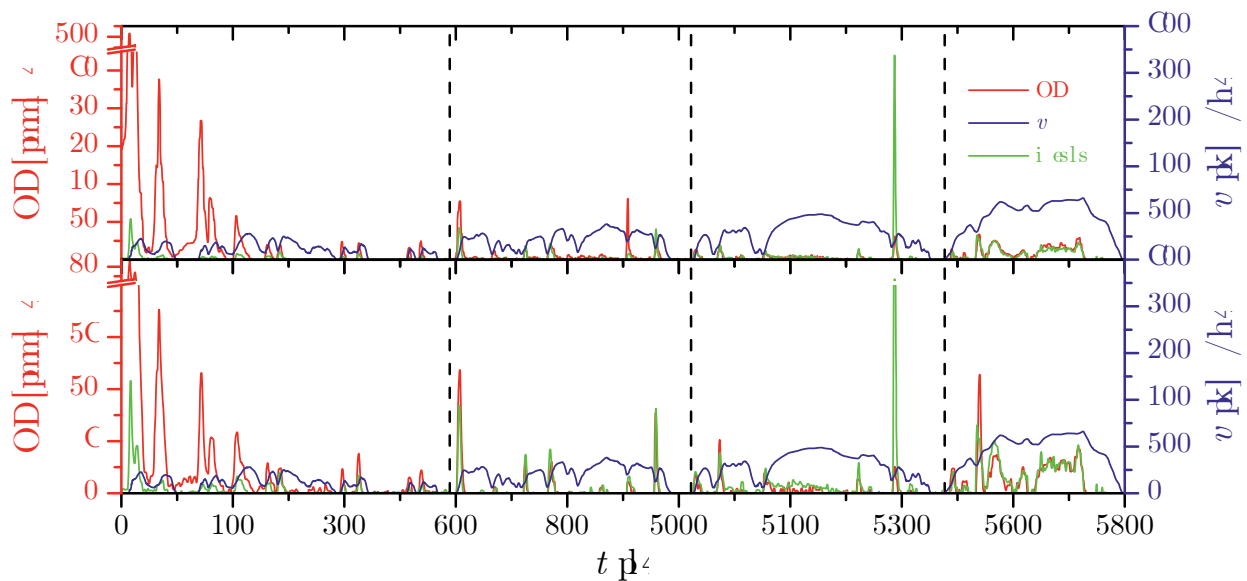


Abbildung 5.13: Auftragung der gemessenen CO-Emission in ppm (rot) der beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit Emuldac AS-6 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

Die Auswertung der CO_2 -Konzentrationen ergab ein vergleichbares Ergebnis. Die Verläufe sind nahezu deckungsgleich, auch wenn bei einigen Peaks teilweise höhere Werte erreicht wurden als bei der Referenz, insbesondere in Phase I und IV. Dies kann jedoch mit einem leicht höheren Kraftstoffverbrauch erklärt werden (vgl. Tabelle 5.7).

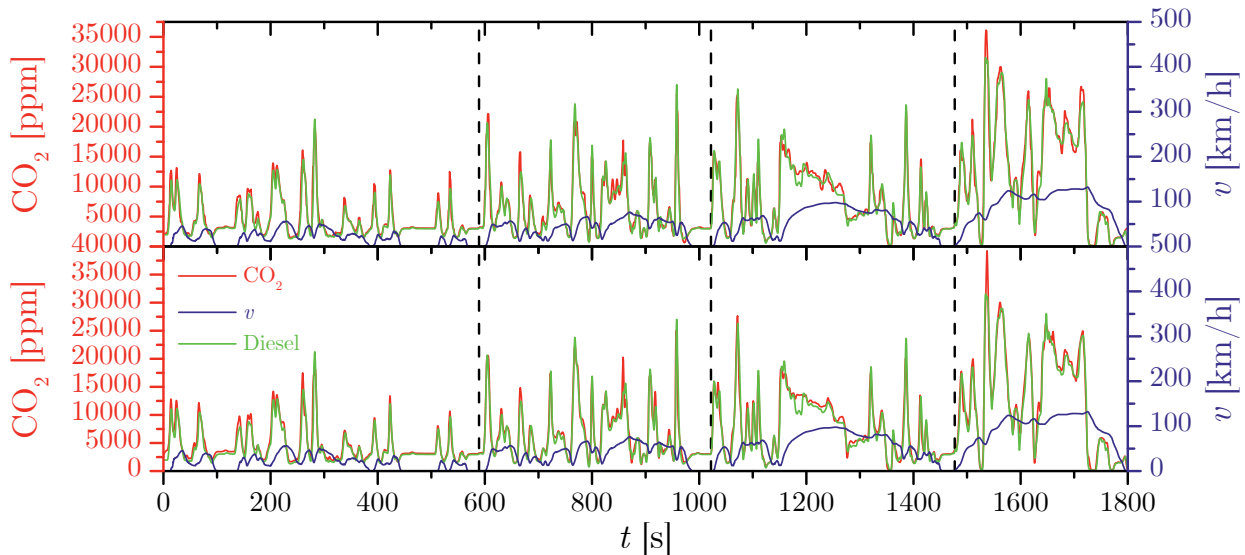


Abbildung 5.14: Auftragung der gemessenen CO_2 -Emission in ppm (rot) der beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit Emuldac AS-6 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

Insgesamt lässt sich anhand der Auftragung der CO - und CO_2 -Emissionen erkennen, wann während der Messung im WLTP-Zyklus eine Abweichung von der Referenz auftrat. Auffällig sind die zu Beginn des Zyklus auftretenden hohen Emissionen. Hierbei kann ein noch hoher Wassergehalt im Emulsionskreislauf aus der vorangegangenen Messung die Ursache sein, durch den den Kraftstoffverbrauch und somit letztlich die Emissionen erhöht wurden. Des weiteren konnte mittels der Konzentrationsverläufe die Differenz der Kraftstoffverbräuche zum Diesel analysiert werden, wobei für eine genauere Betrachtung die Massenemissionen des CO_2 ausschlaggebend sind.

Die Massenemissionen der einzelnen Abgaskomponenten wurden einmal bezüglich der tatsächlich gemessenen Werte und einmal bezüglich der kraftstoffverbrauchsnormierten Werte ausgewertet. Als Normierung diente der FC_{kD} -Werte der einzelnen Systeme vom Referenzdiesel, wobei die Abweichungen für die einzelnen Phasen des WLTP-Zyklus als auch kombiniert berechnet wurden (vgl. Tabelle 5.7). Die Normierung auf den Kraftstoffverbrauch muss erfolgen, da ein geänderter Kraftstoffverbrauch auch geänderte Emissionen zur Folge hat. Für die beiden Auswertungen wurden jeweils die Daten der Beutelmethode als auch die Modaldaten genutzt, so dass sich am Ende vier Größen ergaben: $\text{CO}_{2,\text{B}}$, $\text{CO}_{2,\text{BFCn}}$, $\text{CO}_{2,\text{M}}$ und $\text{CO}_{2,\text{MFCn}}$. Die Indices stehen dabei für B = Beutelmethode, BFCn = Beutelmethode verbrauchsnormiert, M = Modaldaten und MFCn = Modaldaten verbrauchsnormiert. Die beschriebenen Massenemissionen sind nachfolgend als Säulendiagramme für die einzelnen Systeme aufgetragen, beginnend mit den Ergebnissen der ersten Messreihe für CO in Abbildung 5.15.

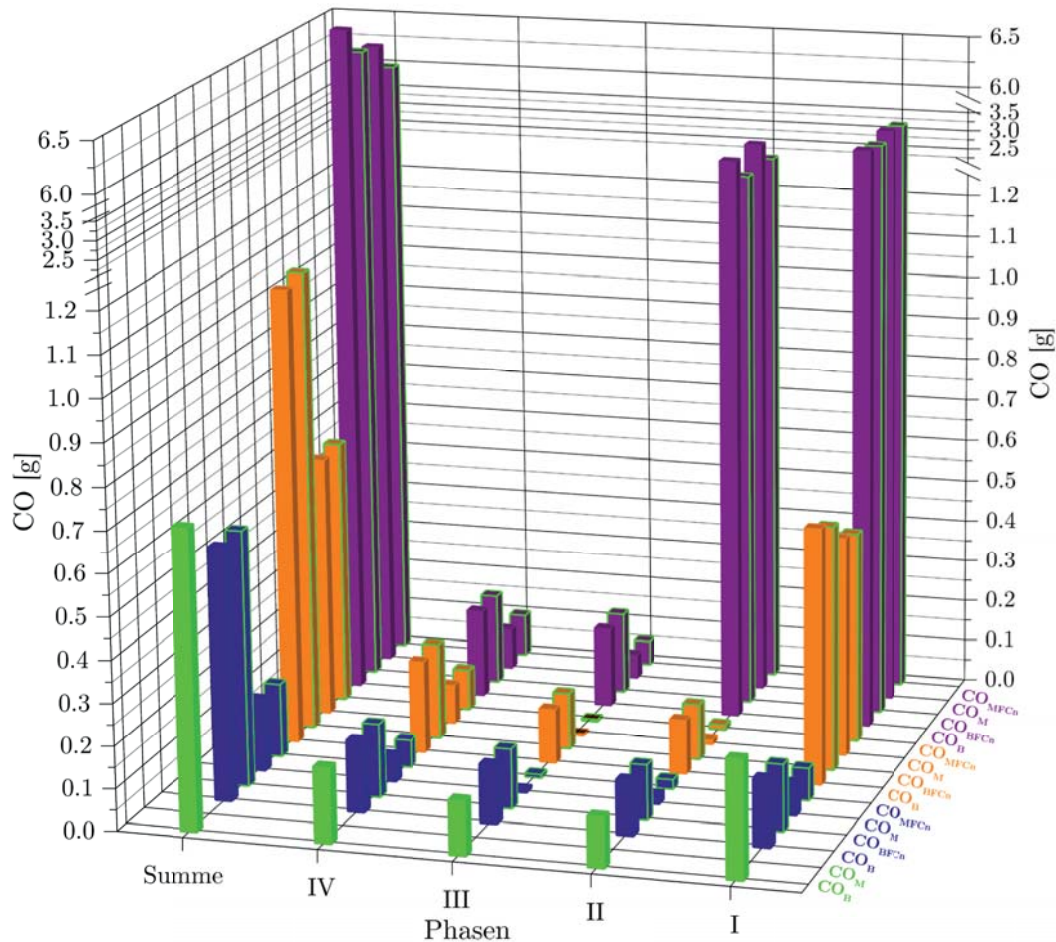


Abbildung 5.15: Übersicht der Massenemissionen an CO für die erste Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen CO_B , CO_{BFCn} , CO_M und CO_{MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System $DRef_I$ (grün), $DSMO_I$ (blau), DRT_I (orange) und DK_I (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieselverbrauch normierten Werte dargestellt. Die Säulen für CO_{BFCn} wurde nicht eingezeichnet, da nur negative Werte erhalten wurden.

Beim Referenzdiesel wurden die Ergebnisse der Modalmessung nicht eingetragen, da nur negative Werte erhalten wurden. Dies ist mit den an der Messbarkeitsgrenze arbeitenden Sensoren zu begründen. Der Diesel hat die meisten CO-Emission in der ersten Phase des WLTP-Zyklus erzeugt, was an den hohen Konzentrationen zu Beginn des Zyklus liegt. Die Messung mit SMO ergab in den einzelnen Phasen und somit auch kombiniert weniger CO als reiner Diesel, da der Kraftstoffverbrauch geringer war. Im Vergleich der Beutelmethode mit den Modaldaten zeigte sich eine deutliche Abweichung, da die Modaldaten wesentlich niedrigere Werte aufwiesen. Ein Vergleich der normierten Werte ergab keine signifikante Abweichung von den Absolutwerten, da der Kraftstoffverbrauch nur geringfügig günstiger ausfiel. Die Messung mit RT64 hingegen weist im Vergleich zur SMO-Messung als auch zur Referenz einen signifikanten Anstieg der Masse in der ersten Phase auf, womit auch die kombinierten Emissionen entsprechend höher ausfielen. Wie schon beim SMO ergaben die Modalmessungen deutlich geringere Werte als die Beutelmethode. Aus dem Vergleich der normierten Emissionen mit den absoluten folgte eine leichte Erhöhung, da der Kraft-

stoffverbrauch niedriger war. Die bedeutendsten Unterschiede bei den CO-Emission traten bei der tensidlosen Wasserbeimischung auf. In den ersten beiden Phasen kam es zu einem drastischen Anstieg, zum Teil um das 10-fache. In den letzten beiden Phasen des WLTP-Zyklus konnte jedoch keine nennenswerte Abweichung der CO-Massen von den Werten der anderen Messungen festgestellt werden, dennoch sind die kombinierten Werte letztlich am höchsten. Die normierten zeigen merkliche zu niedrigeren Werte abweichende Ergebnisse, da der Kraftstoffverbrauch gesteigert war. Zusammenfassend ergibt sich, dass nur in der Messung mit SMO ein Reduktion der CO-Massenemission erreicht werden konnte, allerdings ist in dieser Messung das Mischsystem ausgefallen, weswegen die Werte nicht repräsentativ sind. In der Messung mit RT64, bei der das Mischsystem funktionierte, konnte keine Reduktion erreicht werden.

Die Ergebnisse der CO₂-Messungen ergaben differenzierte Ergebnisse, insbesondere da die Modaldaten nicht durch die Sensoren stark fehlerbehaftet sind. Im Gegensatz zu den CO-Ergebnissen sind beim CO₂ beim Diesel die höchsten Werte in Phase IV emittiert worden, wobei die Werte von Phase I nach IV kontinuierlich größer werden. Dies kann mit der steigenden am Motor anliegenden Last von Phase zu Phase erklärt werden, da mit steigender Last der Kraftstoffbedarf und somit die Emissionen gestiegen sind. Die Modaldaten sind bei allen Phasen etwas höher als Werte der Beutelmessung, was systembedingt mit den Messsensoren erklärt werden kann. Der Einsatz von SMO sowie Wasser bewirkte in allen Phasen und somit auch gesamt eine Verringerung der CO₂-Emission, da weniger Kraftstoff verbraucht wurde. Entsprechend vielen auch die Werte der normierten Daten erhöht aus, was sich sowohl an den Modaldaten als auch bei der Beutelmessung erkenne lässt. Vergleichbare Ergebnisse konnten mit dem RT64 erreicht werden. Aufgrund einer geringfügigen Kraftstoffeinsparung sind die Werte bei der Beutelmessung und den Modaldaten niedriger als beim Diesel als auch beim SMO und ergaben bei den normierten Werten entsprechend gesteigerte Werte. Lediglich in Phase I sind etwas höhere Werte zu verzeichnen als bei den beiden vorangegangenen Messungen, aber in Summe sind die CO₂-Emission geringer als beim Diesel und vergleichbar mit SMO. Aus der tensidlosen Wasserbeimischung resultierten für die Phasen I, III und IV vergleichbare Ergebnisse wie bei den anderen Messungen, in Phase II hingegen kam es zu einen gesteigerten Kraftstoffverbrauch und damit auch zu gestiegenen CO₂-Massen. Dies schlug sich in der Gesamtemission nieder, so dass in dieser Messung die höchsten Werte von allen vier Systemen in dieser Messreihe erreicht wurden. Der Vergleich der normierten mit den absoluten Werte zeigt jedoch, dass ohne den höheren Kraftstoffverbrauch die Werte im Bereich der anderen Messungen liegen.

Insgesamt befinden sich alle vier Systeme bezüglich der CO₂-Massenemissionen auf einem vergleichbaren Niveau und weichen nur im unteren Prozentbereich voneinander ab. Dies ist entsprechend mit den Kraftstoffverbräuchen konsistent. Zudem zeigen alle Systeme, dass mit der von Phase zu Phase geforderten Last die Emissionen aufgrund erhöhten Kraftstoffbedarf steigen und das jeweilige Maximum in Phase IV ist.

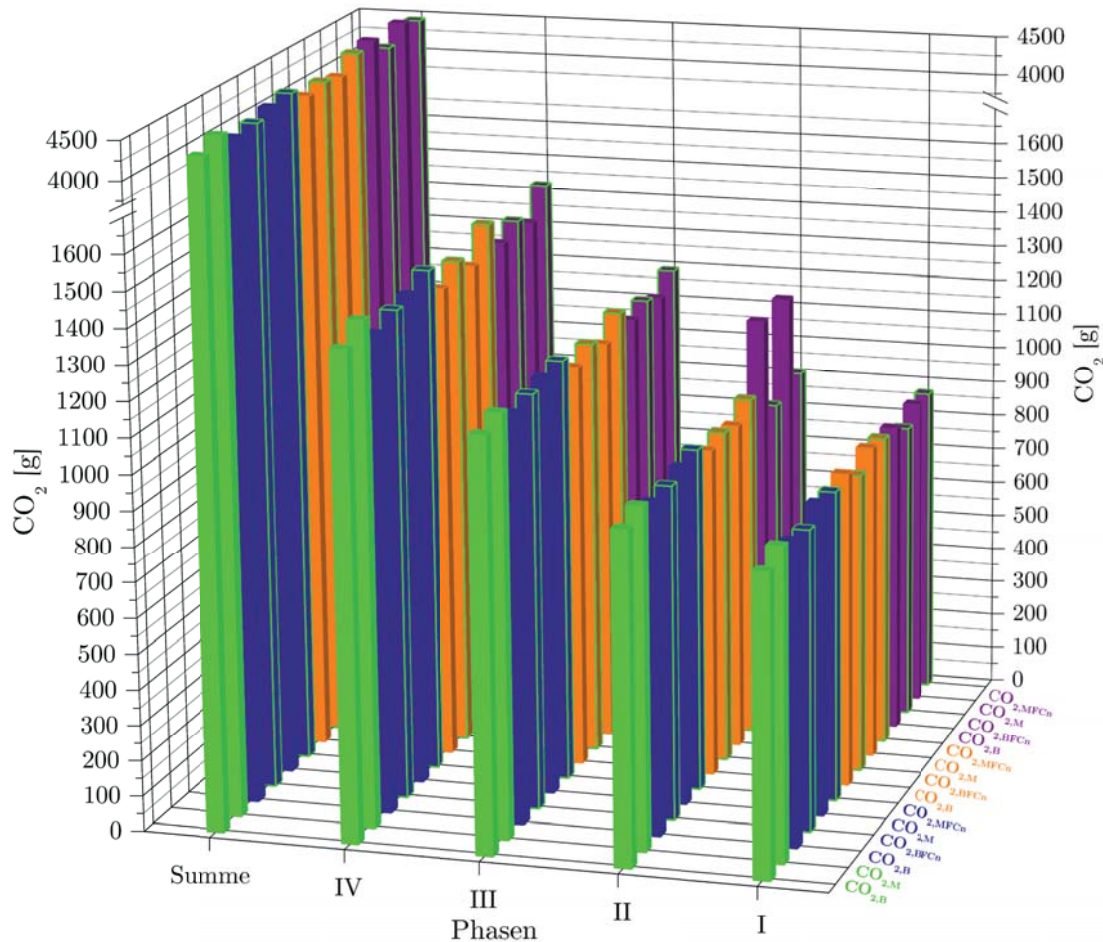


Abbildung 5.16: Übersicht der Massenemissionen an CO₂ für die erste Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen CO_{2,B}, CO_{2,BFCn}, CO_{2,M} und CO_{2,MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System DRef_{II} (grün), DSMO_{II} (blau), DRT_{II} (orange) und DK_{II} (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

Analog zu den Ergebnissen der ersten Messreihe sind in den Abbildungen 5.17 und 5.18 die Ergebnisse der zweiten Messreihe präsentiert. In der ersten Phase wurden für alle wasserhaltigen Systeme als auch für den Diesel höhere Emissionswerte gemessen, was an den höheren Konzentration zu Beginn des Zyklus liegt. Die höchsten Werte sind bei der Wasserbeimischung ohne Tensid zu verzeichnen und die zweithöchsten beim RT64. Bei der Messung mit Diesel, SMO und beim tensidlosen Wasserbeimischung sinken die Werte in den anderen drei Phasen ab und befinden sich auf vergleichbar niedrigem Niveau unterhalb von 1 g. Bei der Messung mit RT64 sinken die Werte hingegen über den gesamten Messzyklus ab und erreichen ein Minimum in Phase IV. Entsprechend sind die höchsten Gesamtemissionen bei RT64 zu beobachten, wobei diese nur bedingt aus einem erhöhten Kraftstoffverbrauch herrühren, da die kraftstoffverbrauchsnormierten Werte ebenfalls deutlich erhöht sind. Entsprechend sind die Emissionen das Resultat einer unvollständigen Oxidation. Die niedrigsten Emissionen hingegen konnten bei der Messung mit SMO festgestellt werden, deren Ergebnisse noch unterhalb der des Diesels liegen, auch bei den normierten Werten. Wie in der ersten Messreihe auch zeigen die Modaldaten deutlich geringe Werte, zum Teil um die Hälfte niedriger.

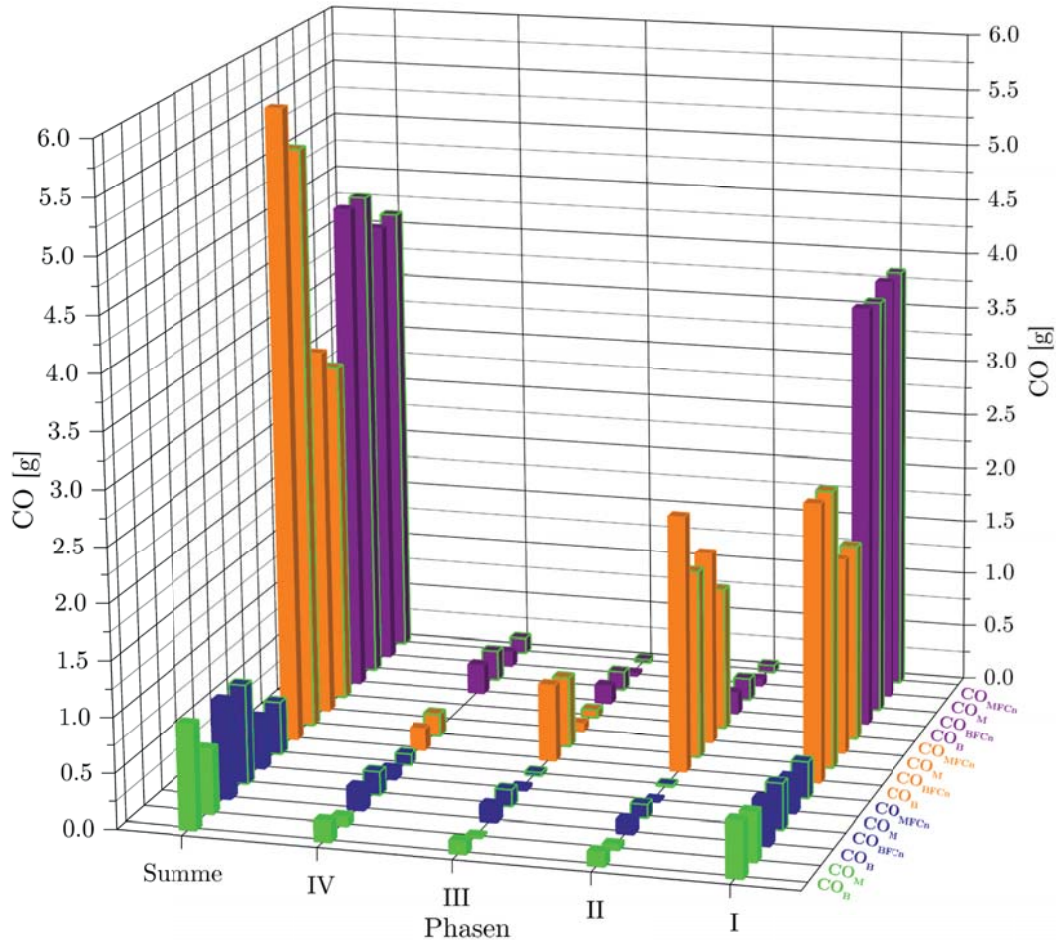


Abbildung 5.17: Übersicht der Massenemissionen an CO für die zweite Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen $CO_{,B}$, $CO_{,BFCn}$, $CO_{,M}$ und $CO_{2,MFCn}$ eingezeichnet für die untersuchten System DRefII (grün), DSMOII (blau), DRTII (orange) und DKII (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt. Die Modaldaten für RT64 Phase IV sind nicht gezeigt, da nur negative Werte erhalten wurden.

Die CO_2 -Massenemissionen der zweiten Messreihe sind vergleichbar mit denen der ersten. Alle vier Systeme erfuhren durch die Laststeigerung von Phase zu Phase einen Anstieg der Emissionen, da der Kraftstoffbedarf stieg. Die Emissionen der einzelnen Phasen als auch die Gesamtemissionen sind bei allen Systemen vergleichbar hoch, nur bei RT64 traten etwas höhere Werte auf. Dies resultiert aus einem starken Anstieg in Phase II und III, wohingegen jedoch die normierten Werte auf vergleichbarem Niveau mit den anderen Systemen liegen. Entsprechend sind die erhöhten Emissionen eine direkte Folge eines gesteigerten Kraftstoffverbrauchs. Verglichen mit den Ergebnissen der ersten Messreihe liegen die Werte auf vergleichbarem Niveau, obwohl in der ersten Messreihe zweimal die Mischelektronik ausfiel. Daraus resultiert, dass das Wasser bei der Verbrennung nur einen insignifikanten Einfluss auf die CO_2 -Bildung hat, bzw. eine Reduktion nur über eine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs erreicht werden kann.

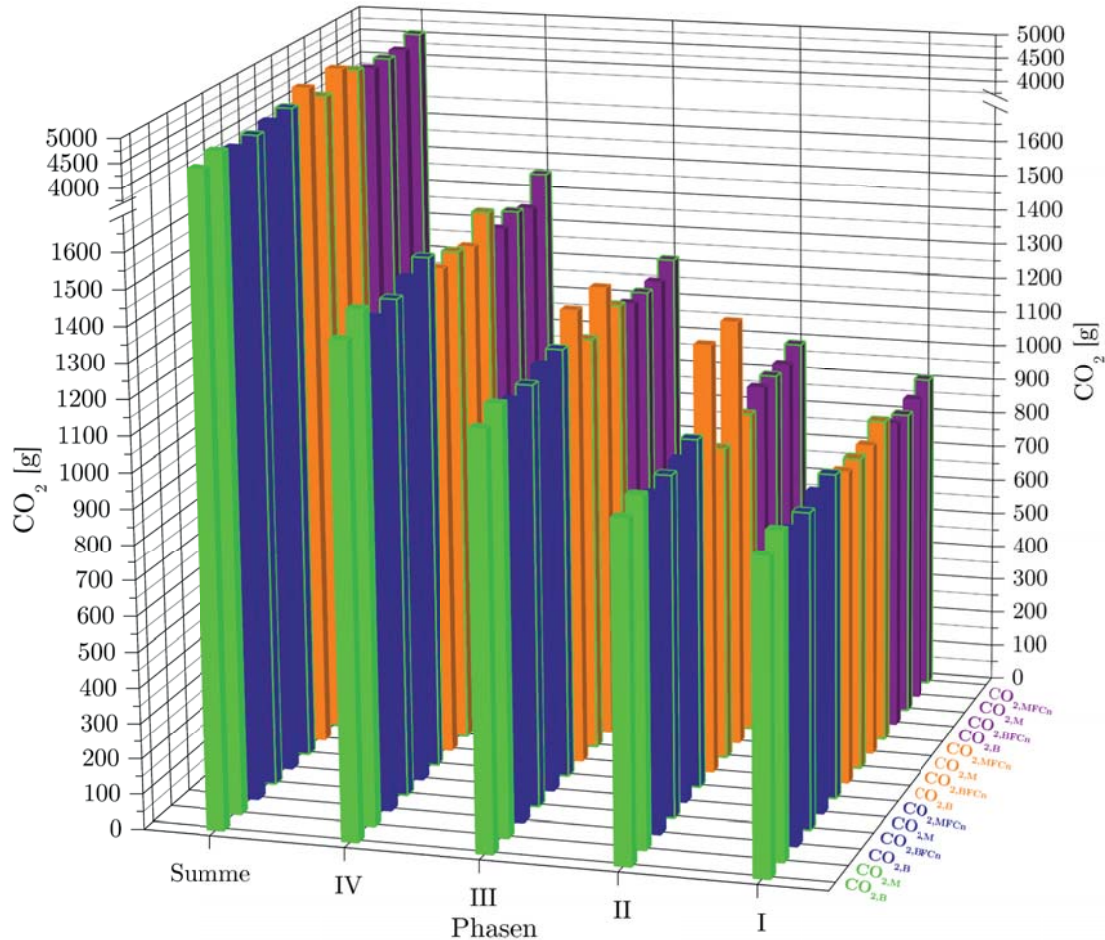


Abbildung 5.18: Übersicht der Massenemissionen an CO₂ für die zweite Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen CO_{2,B}, CO_{2,BFCn}, CO_{2,M} und CO_{2,MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System Dref_{II} (grün), DSMO_I (blau), DRT_I (orange) und DK_I (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

Die Ergebnisse der dritte Messreihe sind in den Abbildungen 5.19 und 5.20 dargestellt, jeweils die beiden Messung des katalysatorfrei hergestelltem SMO (hellblau) und des Emuldac AS-6 (rot). Die Referenzmessung zeigte bei allen Phasen nahezu konstante Werte, während bei den anderen Messungen zum Teil erhebliche Abweichungen auftraten. In der ersten Messung mit dem katalysatorfrei hergestelltem SMO kam in Phase I und vor allem in Phase II zu einem erheblich Anstieg der Emissionen, während in Phase III und IV die Werte vergleichbar mit Diesel sind. Entsprechend lieferte diese Messung die höchsten Gesamtemissionen, wobei die Emissionen zum Teil durch einen erhöhten Kraftstoffverbrauch in Phase II erklärt werden können, wie sich an den normierten Werte zeigt. In der zweiten Messung mit SMO kat.–frei sind vergleichbare Anstiege nicht zu beobachten, so dass die Ergebnisse ähnlich dem des Diesels sind. Vergleicht man die Ergebnisse der beiden SMO–Typen mit einander so zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Bis auf den Ausreißer in Phase II der ersten Messung mit kat.–freiem SMO werden vergleichbare Werte bei allen Messung erreicht, so da hier von keinem nennenswertem Unterschied zwischen den beiden SMO–Typen ausgegangen werden kann. Bei den Messungen mit Emuldac AS-6 kam es in beiden Fällen in Phase I

zu eine merklichen Emissionszunahme, die teilweise auf einen erhöhten Kraftstoffverbrauch zurückgeführt werden können. In den restlichen Phasen sind die Werte vergleichbar mit Diesel, so dass sich durch die erhöhten Werte der Phase I eine höhere Gesamtmassenemission ergibt. Der Vergleich des AS-6 mit den anderen Tensiden lieferte ebenfalls vergleichbare Ergebnisse, von Ausreißern bei diesen abgesehen, weist jedoch als einziges Tensid nur höhere Werte in Phase I auf. Diese können mit einem zu hohen Wassergehalt zu Beginn des Zyklus erklärt werden, wobei der Anstieg auch moderater ausfällt im Vergleich zu den anderen Systemen, so dass das AS-6 als bisher am geeignetsten angesehen werden kann.

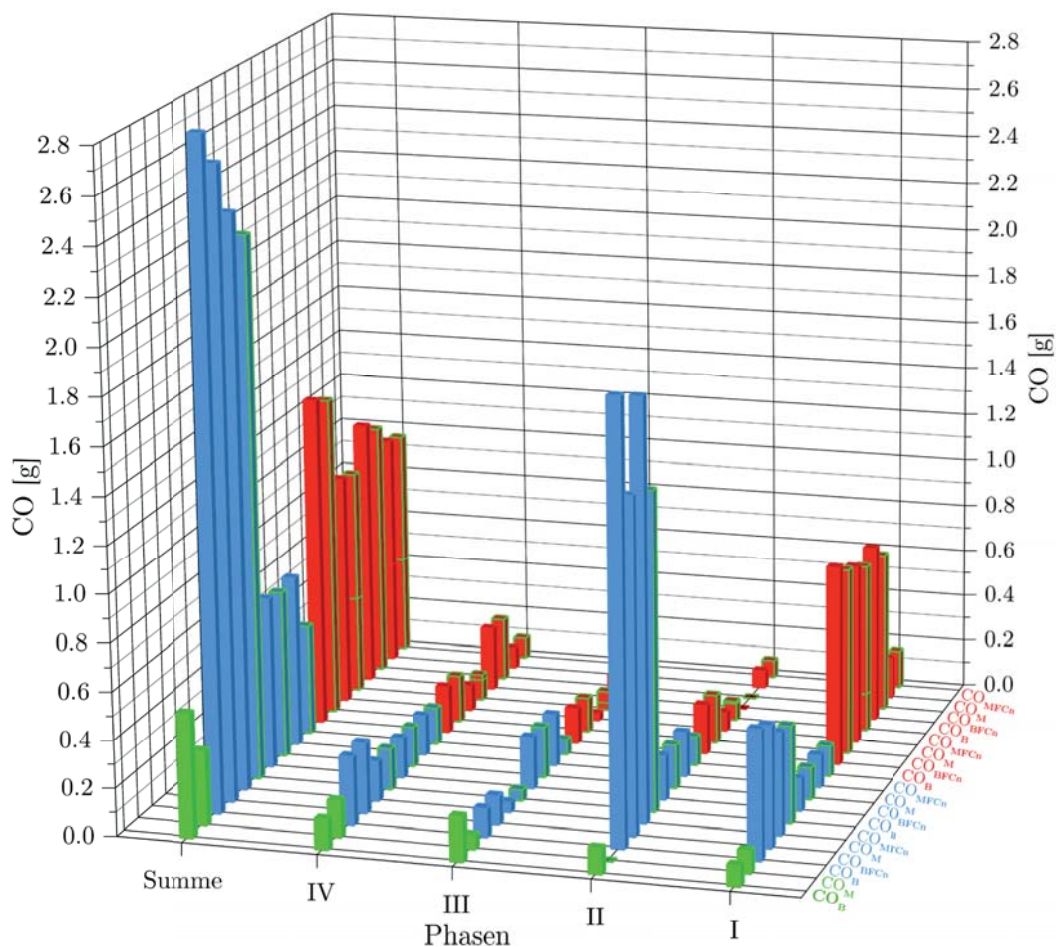


Abbildung 5.19: Übersicht der Massenemissionen an CO_2 für die dritte Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen CO_B , CO_{BFCn} , CO_M und CO_{MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System DRefIII (grün), DSMOk (hellblau) und DEmu (rot). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

Die Ergebnisse der CO-Auswertung zeigen sich in analoger Form auch beim CO_2 . Alle Messungen weisen mit zunehmendem Zyklusverlauf steigende CO_2 -Werte auf. Die Emissionen der ersten Messung mit SMO kat.-frei zeigen ebenfalls in Phase II einen deutlichen Anstieg, der aber aus einen höheren Kraftstoffverbrauch resultiert wie die Gegenüberstellung der Absolutwerte mit den normierten zeigt. Bei beiden Messungen mir AS-6 sind in Phase I die absoluten Emissionswerte erhöht, jedoch zeigen die normierten Werte vergleichbare Ergebnisse wie der Referenzdiesel. Entsprechend resultieren die Zunahmen aus dem Kraftstoffverbrauch. Anhand

der Gesamtemission zeigt sich, dass keins der Systeme von den anderen deutlich abweicht und die Werte sich in der Größenordnung des Diesels befinden. Vergleicht man die Ergebnisse mit den ersten beiden Messreihen so zeigen sich auch hier keine signifikanten Unterschiede.

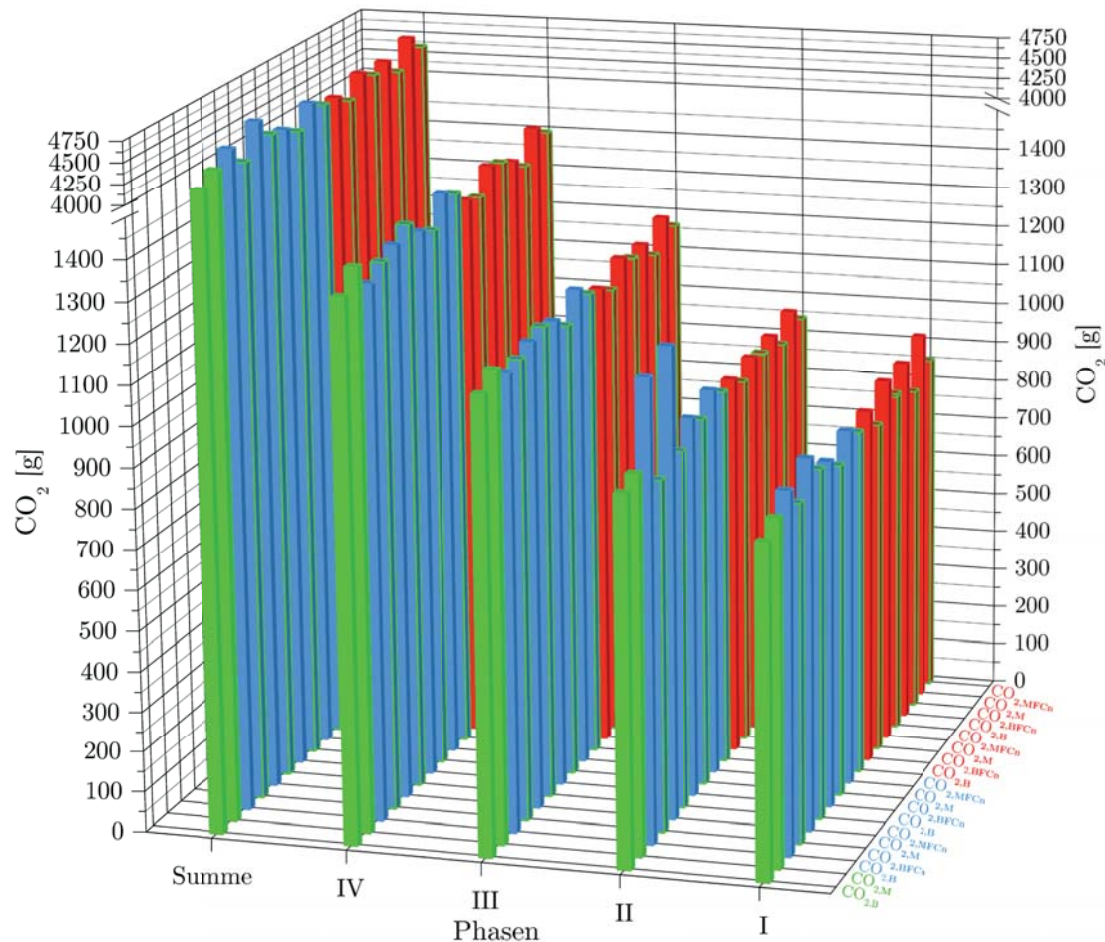


Abbildung 5.20: Übersicht der Massenemissionen an CO_2 für die dritte Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen $\text{CO}_{2,B}$, $\text{CO}_{2,BFCn}$, $\text{CO}_{2,M}$ und $\text{CO}_{2,MFCn}$ eingezeichnet für die untersuchten System DRef_{III} (grün), DSMOk (hellblau) und DEmu (rot). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

Zusammenfassung Kohlenstoffoxidemissionen

Aus den Auswertungen der CO- und CO_2 -Emissionen ließ sich erkennen, dass durch den Einsatz von Wasser effektiv keine Reduktion der CO-Emission erreicht werden kann, sondern dass es eher zu einem Anstieg kommt, insbesondere wenn der Wassergehalt für den Lastzustand zu hoch ist. Für die CO_2 -Emission ließ sich ableiten, dass auch hier keine Reduktion durch Wassereinsatz erreicht werden kann, es sein denn der Kraftstoffverbrauch an sich wird erniedrigt. Der Einsatz unterschiedlicher Tenside ergab, dass zwischen konventionellem und katalysatorfrei hergestelltem SMO keine nennenswerten Unterschiede beobachtet werden konnten und sich deren Emissionswerte mit denen des RT64 deckten. Das Emuldac AS-6 hingegen wies als einziges Tensid keine Erhöhung der CO-Emission während des Zyklus auf, abgesehen von Phase I. Daher kann das AS-6 bisher als am geeignetsten angesehen werden.

5.1.3 Kohlenwasserstoffemissionen (HC)

Die Auswertung der Kohlenwasserstoffemissionen erfolgte analog zu den der Kohlenstoffoxi- demissionen. Aus den Modaldaten wurden für die einzelnen untersuchten Kraftstoffsysteme die gemessenen HC-Emissionen gegen die Zeit t aufgetragen sowie anschließend die Massenemissionen ermittelt und mit der Beutelmethode als auch der Modaldaten ausgewertet. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung des Kraftstoffverbrauchs und des genutzten Wasseranteils. In Abbildung 5.21 sind die Ergebnisse für die drei Diesel Referenzmessungen dargestellt.

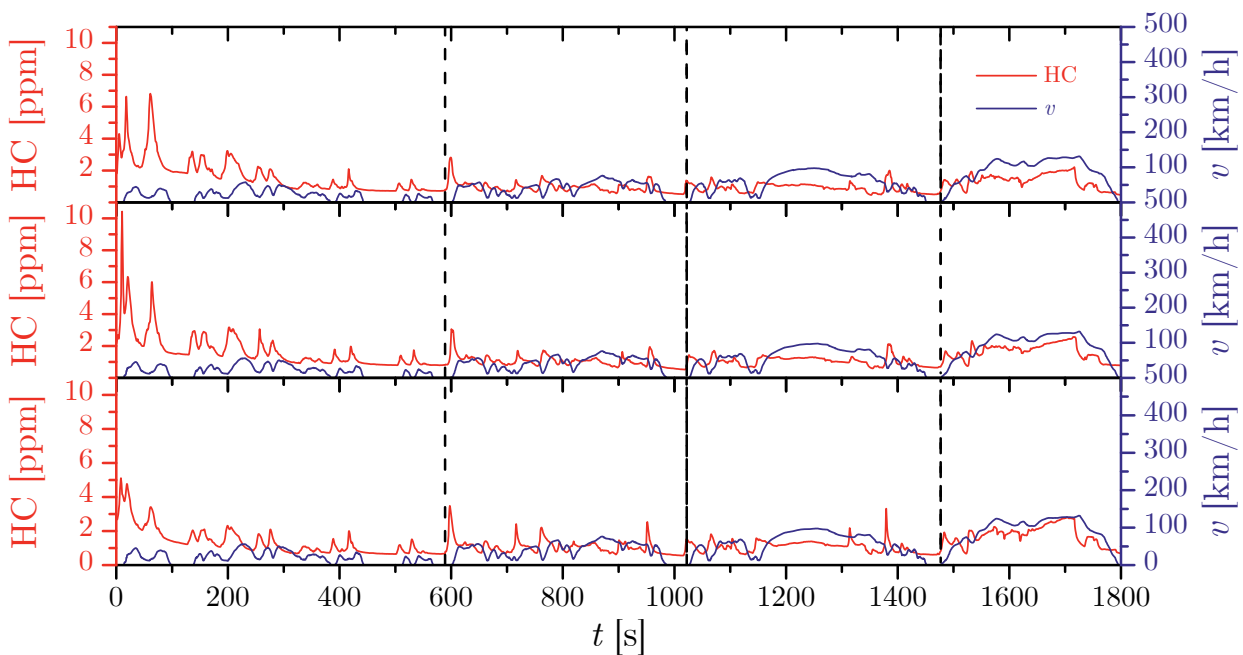


Abbildung 5.21: Auftragung der gemessenen HC-Emission in ppm (rot) der drei Messreihen für konventionellen Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, in der Mitte die zweite und unten die dritte Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus dargestellt (blau).

Die Emissionsverläufe aller drei Messungen waren weitestgehend identisch und anhand der Peakstruktur kann der WLTP-Zyklus in etwa abgelesen werden. Dennoch gab es einzelne Abweichungen. In der zweiten Messreihe wurden Spitzenwerte von über 10 ppm erreicht, während in der ersten und zweiten Messung diese bei etwa 7 bzw. 5 ppm waren. Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem jeweiligen Kraftstoffverbrauch (vgl. Tabellen 5.4 bis 5.6), so fällt auf, dass der höchste Verbrauch auch mit den höchsten HC-Emissionen und der niedrigste Verbrauch mit den niedrigsten Emissionen einherging. Dies deutet auf einen erhöhten Kraftstoffverbrauch am Zyklusbeginn hin. Abgesehen vom Zyklusbeginn lagen über den Großteil des Zyklus bei allen drei Messungen die Werte kaum über 2 ppm. In der letzten Phase stiegen die Werte leicht an, da eine höhere Last am Motor anlag. Zu Beginn des Zyklus (in den ersten ca. 100 s) wurden bei allen Messungen vermehrt Kohlenwasserstoffe emittiert, analog zu den CO-Ergebnissen. Mit der Zeit sanken die Werte kontinuierlich ab.



Wie die CO-Emission können die hohen HC-Werte auf eine motorbedingte unvollständige Verbrennung hinweisen.

Die nachfolgende Abbildung 5.22 beinhaltet die Messergebnisse der HC-Emission für das System Wasser mit Diesel und 2% SMO. In grün sind die Ergebnisse der Dieselmessungen zum Vergleich dargestellt.

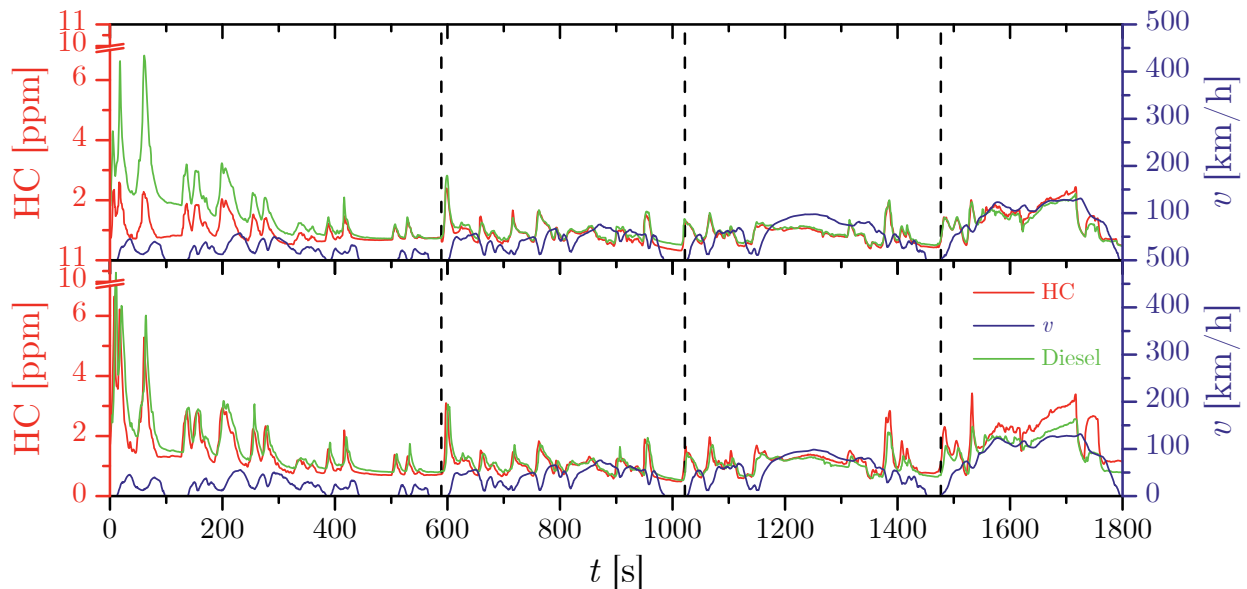


Abbildung 5.22: Auftragung der gemessenen HC-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

Bei der ersten Messung mit SMO ist eine deutliche Reduktion der HC-Emissionen festzustellen, da in der Anfangsphase des Zyklus der Anstieg wesentlich schwächer ausfiel als bei der Referenzmessung. Der kontinuierliche Abfall der Werte bei der Dieselmessung war in der ersten Messung mit SMO nicht zu beobachten. Der Rest der Messung verlief nahezu kongruent mit der Dieselmessung, so dass jedoch auch kein Emissionsminderungspotential beobachtet werden konnte. Die Messung ist nur begrenzt aussagekräftig, da das Mischsystem während der Messung ausfiel, jedoch ist es auffällig, dass eine Reduktion der HC-Emissionen am Zyklusanfang erfolgte, da zu diesem Zeitpunkt das Mischsystem noch funktionierte. Bei der zweiten Messung erfolgte ebenfalls eine Reduktion der HC-Emission zu Zyklusbeginn, jedoch nicht so deutlich wie bei der ersten Messung. Entsprechend konnte auch in dieser Messung ein kontinuierlicher Abfall der Werte beobachtet werden, bis der Verlauf etwa deckungsgleich mit dem der Dieselmessung war. Gegen Ende der dritten Phase stiegen die Emissionen erneut leicht bei höherer Last an. Der Wassergehalt der Messung lag im Mittel bei 12.7 wt-%, wobei das Mischsystem bei höherer Last einen höheren Wasseranteil nutzt, so dass die gestiegenen Werte gegen Zyklusende mit einem zu hohen Wassergehalt erklärt werden könnten.

Die Ergebnisse der HC-Emission für die Emulsionen mit RT64 sind in Abbildung 5.23 aufgetragen.

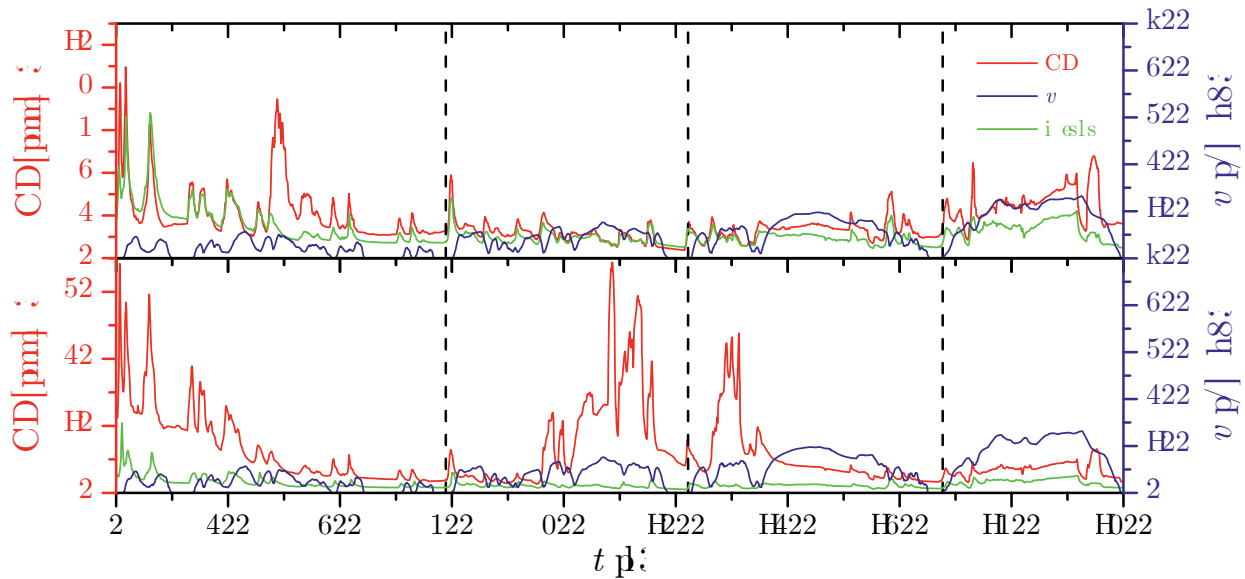


Abbildung 5.23: Auftragung der gemessenen HC-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

Bei beiden Messungen mit RT64 kam es zu Beginn des Zyklus zu einer signifikanten Zunahme der Emission. Bei der ersten Messung war der Anstieg nicht so ausgeprägt wie bei der zweiten Messung und entsprach noch weitestgehend dem Verlauf der Dieselmessung, obwohl bei 300s erneut eine starke Emissionszunahme auftrat und danach die Werte auch etwas erhöht blieben. Mit steigender Last in Phase III und IV stiegen auch die Emissionswerte an und lagen merklich über denen des Diesels. Dies kann mit dem hohen Wassergehalt von durchschnittlich 16% erklärt werden. Der Vergleich von Messung 1 mit RT64 und Messung 2 mit SMO lässt einen deutlich schlechteren Verlauf mit RT64 erkennen. Es kommt während der ganzen Messung effektiv zu keiner Zeit zu einer Emissionsreduktion, während bei der Messung mit SMO zumindest kaum Anstiege zu verzeichnen waren. Daraus lässt sich schließen, dass entweder der Einsatz von Wasser mit SMO besser als mit RT64 funktionierte, oder dass der Wassergehalt mit über 16% beim RT64 zu hoch war. In Messung 2 wurden zu Anfang teilweise mehr als das dreifache an Emissionen wie bei reinem Diesel emittiert mit Spitzenwerten von ca. 30 ppm. Während der ersten Hälfte von Phase I lagen die Werte deutlich über dem des Diesels und sanken auch während der gesamten Messdauer nie auf die Referenzwerte ab. Bei knapp 800s Messdauer kam es für mehrere Minuten zu einer ausgeprägten Steigerung der Emissionen, die signifikant von der Referenz abwichen. Dabei wurden erneut Werte von über 30 ppm detektiert. Ein Vergleich mit den CO-Emissionen zeigte einen analogen Verlauf, wobei auch hier die Emissionen teilweise mit dem gesteigerten Kraftstoffverbrauch erklärbar sind (vgl. Tabelle 5.7). Auffällig ist, dass die beiden Messergebnisse für RT64 sich deutlich unterschieden, obwohl bei beiden Messungen das Mischsystem funktionierte. Da bei Messung 2 die Ergebnisse wesentlich stärker von der Referenz als auch von der SMO Messung abwichen, kann von einem systemischen Fehler ausgegangen werden. Die Wasserbeimischung

allgemein kommt als Ursache nur bedingt in Frage, da bei beiden Messungen mit RT64 etwa gleichviel Wasser genutzt wurde.

In der nachfolgenden Abbildung 5.24 sind die Messergebnisse für die Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz aufgetragen. Die Verläufe beider Messungen wiesen, wie die Referenzmessungen auch, am Anfang des Zyklus einen Anstieg der Emissionen auf. Dieser fiel bei beiden Messungen drastischer aus, so dass Spitzenwerte von über 40 ppm erreicht wurden. Der Abfall der Emissionswerte erfolgte kontinuierlich langsam und auch mehrere Minuten nach Zyklusbeginn waren die Emissionen weiterhin deutlich erhöht. In beiden Messungen sanken die Werte nicht auf die der Referenzmessung ab, sondern blieben merklich erhöht. In Messung 2 dauert der Abfall, bis ein nahezu konstanter Wert erreicht wurde, deutlich länger als bei der ersten Messung. Wie bereits bei der Auswertung der Kohlenstoffoxiddaten können die hohen Werte zu Beginn des Zyklus mit einem zu hohen Wassergehalt, resultierend aus der vorangegangenen Messung, für die niedrigen am Motor anliegenden Lasten in Phase I erklärt werden. Durch kontinuierliche Beimischung von Diesel in den Emulsionskreislauf während des Betriebs sinkt der Wasseranteil und somit auch die Emissionen. Bei der ersten Messung kam es etwa 800 s nach Messbeginn für knapp drei Minuten erneut zu einer verstärkten Emission, analog zu den Messergebnissen für CO. Diese können das Resultat eines zu hohen Kraftstoffverbrauchs sein, da in der ersten Messung etwa 4,5% Kraftstoff genutzt wurde. Abgesehen von den beschriebenen Abweichungen deckten sich die Verläufe beider Messungen mit den Dieselergebnissen. Der Einsatz von Wasser ohne Tenside bewirkte keinerlei Reduktion der HC-Emission, sondern im Gegenteil eine Zunahme.

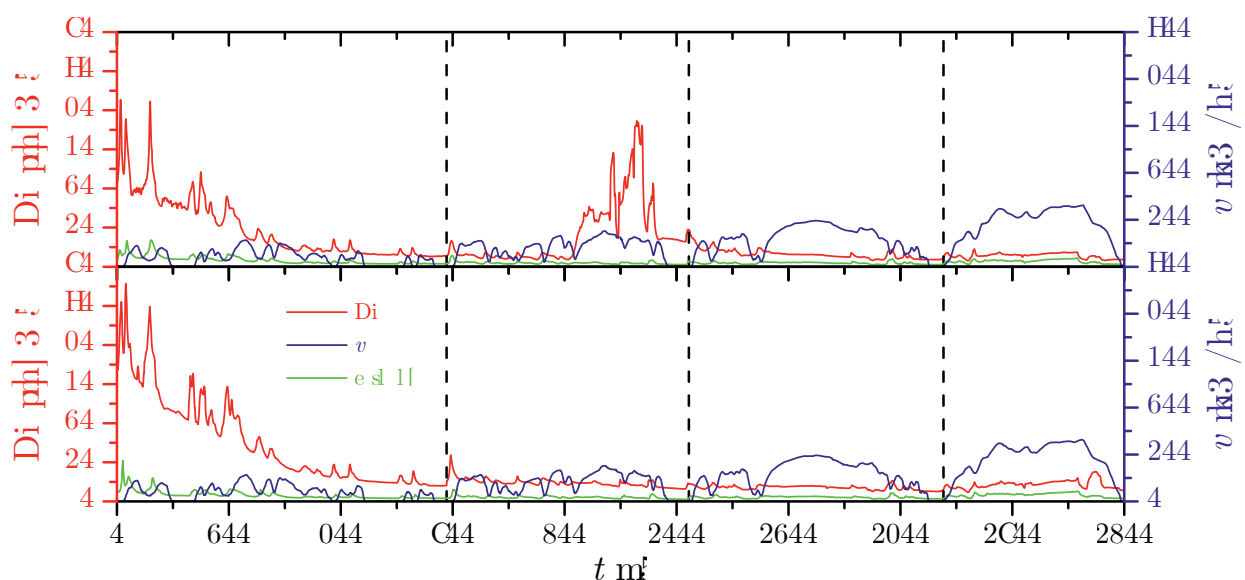


Abbildung 5.24: Auftragung der gemessenen HC-Emission in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

In der folgenden Abbildung 5.25 sind die Messergebnisse für das System mit 2% SMO aus katalysatorfreier Herstellung dargestellt. Gleichmaßen wie bei den bisher beschriebenen Messungen gab es bei beiden Messungen eine Zunahme der HC-Konzentration zu Beginn des Zyklus, jedoch weniger ausgeprägt. Die Werte fielen zudem schnell ab auf ein Niveau etwas oberhalb der Dieselmessung und das für den Rest des Zyklus, so dass die Wasserbeimischung keinen positiven Einfluss auf die Emissionen hatte. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das Mischsystem in Phase III ausgefallen ist und somit nur Phase I und II mit funktionierender Wasserbeimischung gemessen wurden. Zudem war der Kraftstoffverbrauch leicht erhöht und somit konnten auch etwas höhere Emissionen erwartet werden. Ein direkter Vergleich der Messungen mit beiden SMO-Varianten zeigte ebenfalls keine signifikanten Unterschiede, weswegen von vergleichbar effektiven Tensiden ausgegangen werden kann. In der ersten Messung trat, wie mehrfach bei vorangegangenen Messungen, ein Emissionsanstieg ab ca. 800 s Messdauer auf, bei der Höchstkonzentrationen von knapp 40 ppm erzeugt wurden. Das wiederholte Auftreten von Emissionssteigerungen als Resultat eines Mehrverbrauchs an Kraftstoff bei etwa immer dem gleichen Zeitpunkt weist auf eine systemische Ursache hin, wie beispielsweise ein elektronisches Steuerproblem. Vergleicht man das Auftreten dieses „Peaks“ mit den Referenzmessungen, konnte ein solcher Anstieg bei diesen nicht beobachtet werden. Demnach kann von einer Ursache bei der Wasserbeimischung ausgegangen werden. Da ein zu niedriger Wassergehalt Ergebnisse ähnlich dem Diesel liefern müsste, dies aber nicht der Fall war, kann daher ein zu hoher Wasseranteil angenommen werden.

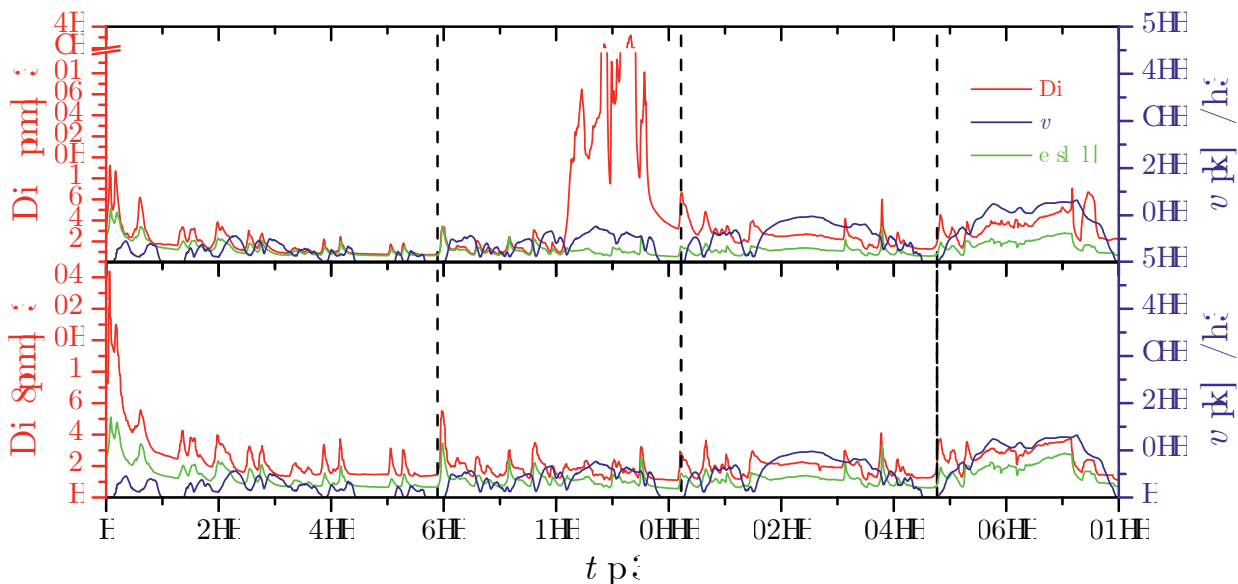


Abbildung 5.25: Auftragung der gemessenen HC-Emission in ppm (rot) der beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% SMO (kat.-frei) über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).



Nachstehend sind in Abbildung 5.26 die Messergebnisse beider Messungen mit Diesel mit 2% AS-6 dargestellt. Am Anfang des Zyklus konnte bei beiden Messungen erneut ein Anstieg der Emissionen detektiert werden, wenn auch moderater und kürzer. Diese Emissionssteigerung dürfte ebenfalls auf leicht zu hohe Wassergehalte zu Beginn der Messung zurückzuführen sein. Bei beiden Messungen waren die Werte effektiv durchgehend höher als die der Dieselmessung, so dass keine Reduktion durch den Wassereinsatz erreicht werden konnte, jedoch waren bei beiden Messungen auch die Kraftstoffverbräuche leicht erhöht. In Messung 1 kam es erneut nach ca. 800 s Messdauer zu einem Ansteigen der HC-Konzentration. Dies dürfte ebenfalls auf einem Fehler in der Wasserbeimischung basieren. Vergleicht man den Wassereinsatz des Tensids AS-6 mit den vorangegangenen Messungen so konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

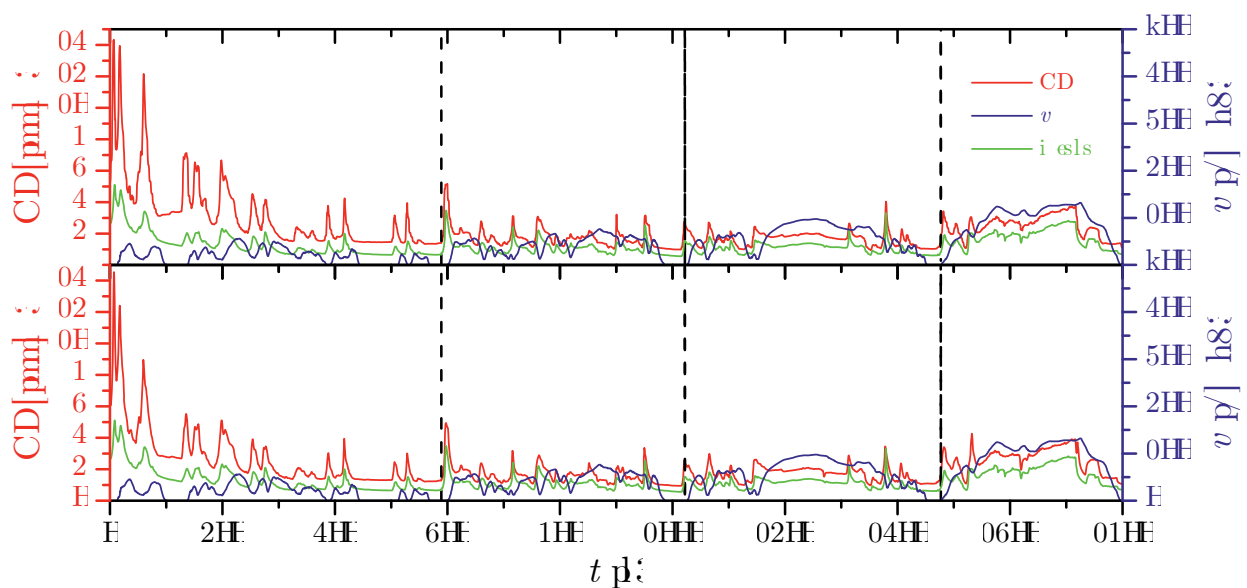


Abbildung 5.26: Auftragung der gemessenen HC-Emission in ppm (rot) der beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% AS-6 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

Insgesamt kann anhand der Auftragung bestätigt werden, dass teilweise ein zu hoher Wassergehalt im Emulsionskreislauf aus vorangegangenen Messungen vorherrschte und somit zu Beginn der Messung erhöhte Emissionen detektiert wurden. Zudem zeigte sich auch bei den HC-Messungen wiederholt ab einer Messdauer von ca 800 s eine vermehrte Emissionen, die durch einen systemischen Fehler im Beimischungssystem des Wassers verursacht werden kann. Die Emissionswerte selbst lassen erkennen, dass die Wasserbeimischung ohne Tensid weniger gut funktioniert als mit, aber dennoch konnte nur mit konventionellem SMO eine Reduktion der Emissionen durch den Wassereinsatz erreicht werden, sonst war das Gegenteil der Fall.

In den nachfolgenden Abbildungen 5.27 bis 5.29 sind die Massenemissionen der einzelnen Messungen analog zur Auswertung der Kohlenstoffoxiddaten gezeigt.

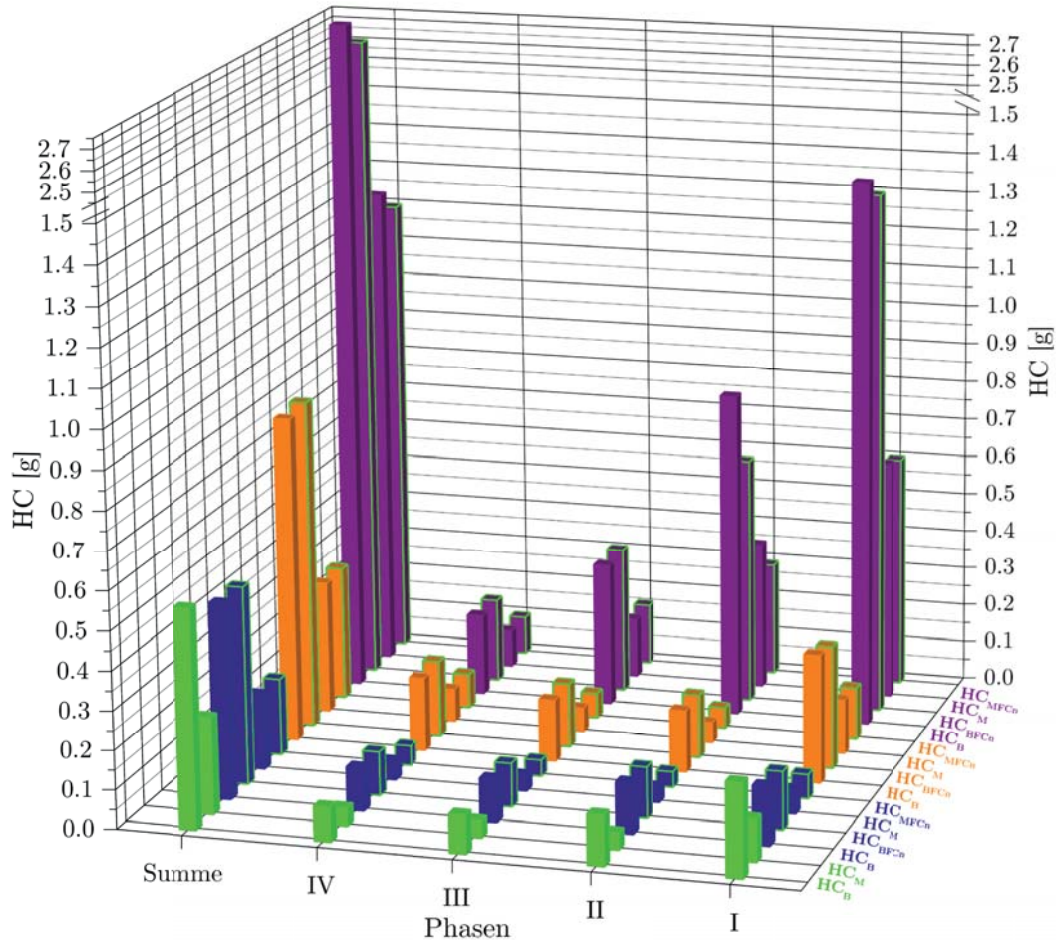


Abbildung 5.27: Übersicht der Massenemissionen an HC für die ersten Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen HC_B , HC_{BFCn} , HC_M und HC_{2MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System $DRef_I$ (grün), $DSMO_I$ (blau), DRT_I (orange) und DK_I (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieselverbrauch normierten Werte dargestellt.

Die hohen Konzentrationswerte zu Beginn der jeweiligen Messungen zeigten sich bei allen Systemen in erhöhten Massenemissionen in Phase I, so dass diese einen großen Teil der Gesamtemissionen ausmachten. Besonders der fast über den gesamten Zyklus dauernde Abfall der Emissionswerte für die Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz ist zu erkennen. Dadurch ergaben sich die höchsten Massenemissionen aller vier Messungen. Das Fehlen erhöhter Massen in Phase I bei SMO resultiert daraus, dass vor der Messung mit SMO nur reiner Diesel gemessen wurde, so dass kein Wasser im Emulsionskreislauf war. Bei der Referenzmessung schlug sich der kontinuierliche Abfall ebenfalls in den Massenemissionen nieder, wenn auch weniger ausgeprägt. Bei den Messungen mit Tensideinsatz waren die Massenemissionen nach dem Abfall aus Phase I in den Phasen II bis IV jeweils nahezu konstant, so dass sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen SMO und RT64 aufzeigen ließen. Die auf den Dieseldieselkraftstoff normierten Werte ergaben ebenfalls keine signifikanten Unterschiede, da die Verbrauchsunterschiede zu gering waren um einen relevanten Einfluss zu haben. Eine Ausnahme stellte hier das System ohne Tensideinsatz dar, bei dem die normierten Werte in Phase I und II niedriger waren als die gemessenen. Dennoch waren die normierten Werte immer noch

höher als die Werte der Dieselmessung. Daher können die erhöhten Emissionen nur zu einem kleinen Teil durch einen Mehrverbrauch an Kraftstoff erklärt werden und der Großteil der Emissionen auf einen zu hohen Wasseranteil während der Verbrennung zurückzuführen war. Die Modaldaten ergaben zu den Werten der Beutelmethode vergleichbare Ergebnisse, nur dass die Werte allgemein geringer ausfielen. In Summe wurden die niedrigsten Werte beim Einsatz von SMO erreicht, obwohl bei der Messung das Mischsystem nach einer Weile ausfiel und die zweitniedrigsten Werte wurden bei der Referenzmessung erreicht.

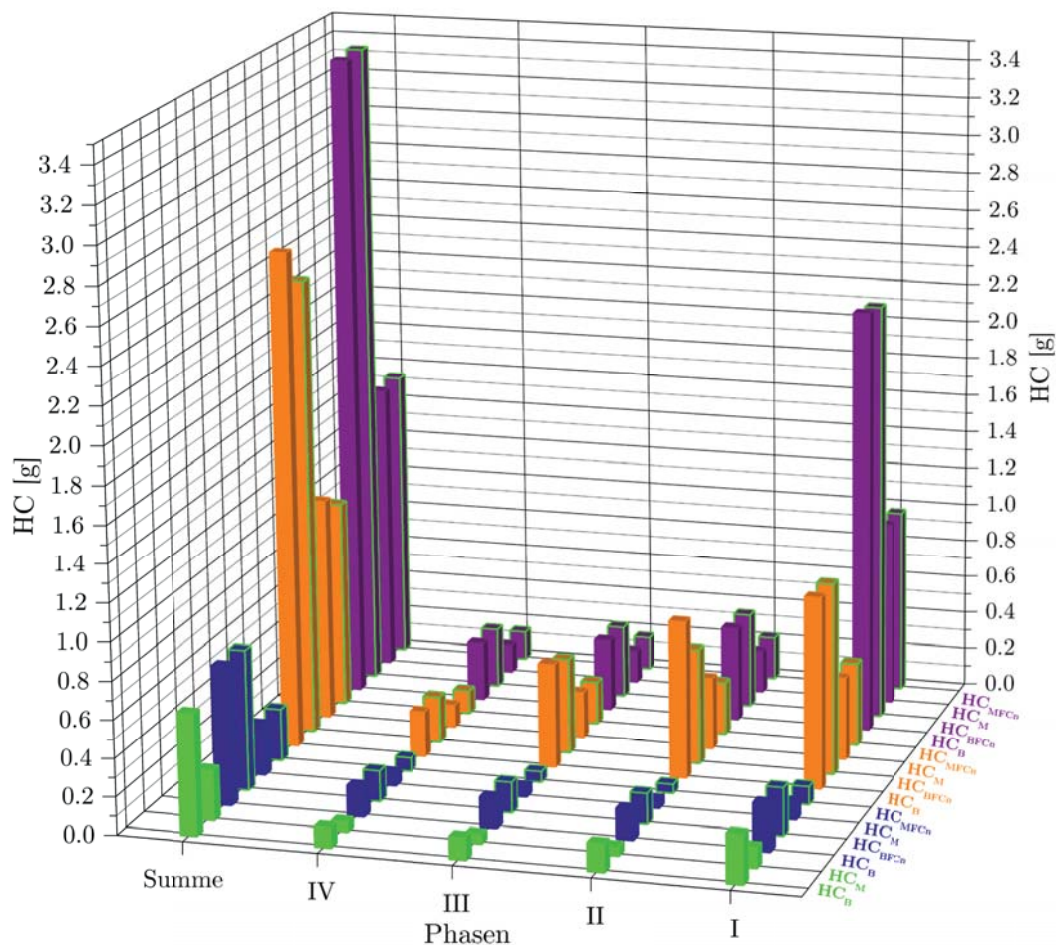


Abbildung 5.28: Übersicht der Massenemissionen an HC für die zweite Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen HC_B , HC_{BFCn} , HC_M und HC_{2MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System $DRef_{II}$ (grün), $DSMO_{II}$ (blau), DRT_{II} (orange) und DK_{II} (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

In Abbildung 5.28 sind die Massenemissionen der zweiten Messreihe dargestellt. Wie in der ersten Messreihe auch führten die erhöhten Emissionskonzentrationen zu Zyklusbeginn zu gesteigerten Massen in Phase I. Der sich daran anschließende Abfall lässt sich an der Messung mit RT64 sowie der Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz erkennen, da die Werte von Phase zu Phase sanken. Die erhöhten Werten in Phase I ergaben somit jeweils einen deutlichen Anteil der Gesamtmassen. Analog zur ersten Messreihe waren die hohen Werte zu Zyklusbeginn das Resultat eines zu hohen Wassergehalts bei der Verbrennung, weswegen der Anstieg in Phase I

nicht bei SMO beobachtet werden konnte. Die Messung mit SMO ergab nahezu die gleiche Gesamtmasse an HC wie die Dieselmessung, so dass daraus kein signifikanter Einfluss des Wassers auf die HC-Emissionen abgeleitet werden kann. Der Vergleich der normierten mit den gemessenen Werten ergab für die SMO und die Messung ohne Tensideinsatz keine relevanten Unterschiede, da die Kraftstoffverbräuche effektiv gleich waren. Bei der Messung mit RT64 hingegen kann bei den normierten Werten eine leichte Absenkung der HC-Massen erkannt werden, jedoch lagen die Werte weiterhin über denen der Referenzmessung. Entsprechend sind die erhöhten Emissionen effektiv keine Folge des Kraftstoffverbrauchs. Die Auswertung der Modaldaten ergab die gleichen Ergebnisse wie die Daten der Beutelmessung, jedoch waren die Werte bei den Modaldaten grundsätzlich geringer. In der zweiten Messreihe wurden die niedrigsten Emissionen bei der Diesel und die zweitniedrigsten bei der Messung mit SMO erzeugt. Ein Vergleich der beiden Messreihen miteinander ergab für die Diesel als auch für die SMO-Messung keine nennenswerten Unterschiede. Für die Messung mit RT64 und der Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz zeigten sich Abweichungen, jedoch sind diese fast vollständig auf die erhöhten Emissionen in der ersten Zyklusphase zurückführbar.

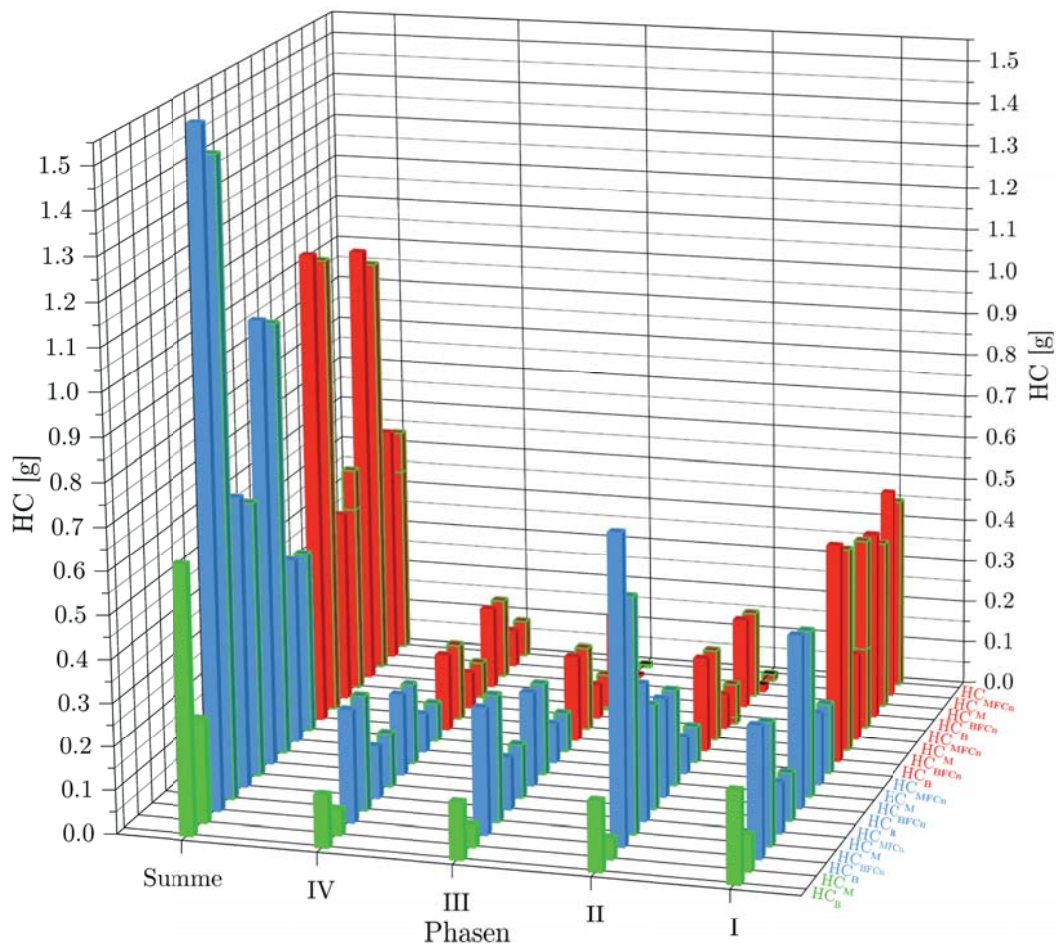


Abbildung 5.29: Übersicht der Massenemissionen an HC für die dritte Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen HC_B , HC_{BFCn} , HC_M und HC_{MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System DRefIII (grün), DSMoK (hellblau) und DEmu (rot). In grün umrandet sind die auf den Dieselverbrauch normierten Werte dargestellt.



Die Ergebnisse der Massenemissionen der dritten Messreihe sind in Abbildung 5.29 aufgetragen. Die Massenemissionen der dritten Dieselmessung zeigten ebenfalls von Phase I nach IV einen Abfall der Emissionen, so dass die höchsten Emissionen in Phase I gemessen wurden. Wie in den ersten beiden Messreihen gab es zu Beginn des Zyklus erhöhte HC-Konzentrationen, die sich entsprechend in den Massen bei Phase I wiederfanden. Bei allen Messungen, außer die erste mit katalysatorfrei hergestelltem SMO, wiesen in den Phasen II bis IV geringere Massen auf als in Phase I, so dass bei der ersten Messung mit SMO auch die höchsten Massen an HC emittiert wurden. Der Vergleich der gemessenen mit den normierten Werten in Phase I zeigte keine nennenswerten Unterschiede, womit die erhöhten Massenemissionen nicht durch einen Mehrverbrauch an Kraftstoff sondern durch einen zu hohen Wassergehalt erzeugt wurden. In der Summe emittierte die Dieselmessung am wenigsten Kohlenwasserstoffe und auch in den einzelnen Phasen waren die Werte jeweils am niedrigsten. Zwischen den Messungen mit SMO als auch AS-6 konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden, weder in der Summe noch in den einzelnen Phasen. Der Vergleich des katalysatorfrei hergestellten SMO mit dem Konventionellem zeigte ebenfalls keine merklichen Unterschiede, so dass der Herstellungsprozess offenbar keinen Einfluss auf die Qualität des Tensids hatte. Die Messungen mit AS-6 zeigten vergleichbare Emissionswerte wie die anderen Tenside, ohne nennenswerte Abweichungen. Dennoch muss bei den Messungen der dritten Messreihe beachtet werden, dass es zum Teil in Phase III zu einem Ausfall des Mischsystems gekommen war, daher ist es auffällig, dass es nicht zu bedeutenderen Unterschieden in den Messungen gekommen war.

Zusammenfassung HC-Emission

Anhand der Messergebnisse für die HC-Emission ließ sich erkennen, dass der Wassereinsatz keine Reduktion der HC-Wert bewirkte, außer bei der ersten Messung mit SMO, sondern allgemein stattdessen ein Anstieg zu beobachten war. Dieser war jedoch moderat, wenn man den jeweiligen Anstieg in Phase I nicht berücksichtigt. Wie bereits bei der Auswertung der CO-Daten konnte dieser Anstieg erneut detektiert werden, wenn in der Messung zuvor Wasser beigemischt wurde. Die Wahl des Tensids hatte ebenso keinen signifikanten Effekt auf die Emissionen wie auch nicht die Höhe des Wasseranteils. Die mit Abstand schlechtesten Emissionen wurden bei der Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz festgestellt, was erneut für eine unbedingte Verwendung von Tensiden spricht.

5.1.4 Stickoxidemissionen (NO_x)

Die Auswertung der Stickoxidemissionen erfolgte analog zu denen der Kohlenstoffoxidemissionen. Aus den Modaldaten wurden für die einzelnen untersuchten Kraftstoffsysteme die gemessenen NO_x -Emissionen gegen die Zeit t aufgetragen sowie anschließend die Massenemissionen ausgewertet. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung des Kraftstoffverbrauchs und des genutzten Wasseranteils. Nachfolgend sind in Abbildung 5.30 die Ergebnisse der Modalmessungen der drei Dieseluntersuchungen aufgetragen. Bei der dritten Messung lag

eine Fehlkalibrierung der NO_x -Sensoren vor. Die Werte wurden somit relativ zu einander korrekt aber absolut falsch gemessen. Daher wurde ein Korrekturfaktor mit Hilfe der ersten beiden Messungen als Referenz ermittelt und die absoluten Werte der dritten Messung um diesen Faktor korrigiert. Vergleicht man den so erhaltenen Kurvenverlauf mit denen der ersten beiden Messungen, so kann der korrigierte Verlauf als vergleichbar angesehen werden, auch wenn es vereinzelt Abweichungen gibt. Bei den ersten beiden Messungen gab es direkt zu Beginn des Zyklus einen Anstieg kurzzeitigen der NO_x -Emissionen, der bei Messung 3 nicht zu beobachten war. Der Verlauf des WLTP-Zyklus lässt sich in etwa am Anstieg oder Abfall der Kurve für NO_x ablesen. Stieg die Geschwindigkeit im Zyklus an, so stieg auch die NO_x -Emission. Insgesamt können die drei Messreihen als konsistent angesehen werden und als Referenz für die weiteren Messungen dienen.

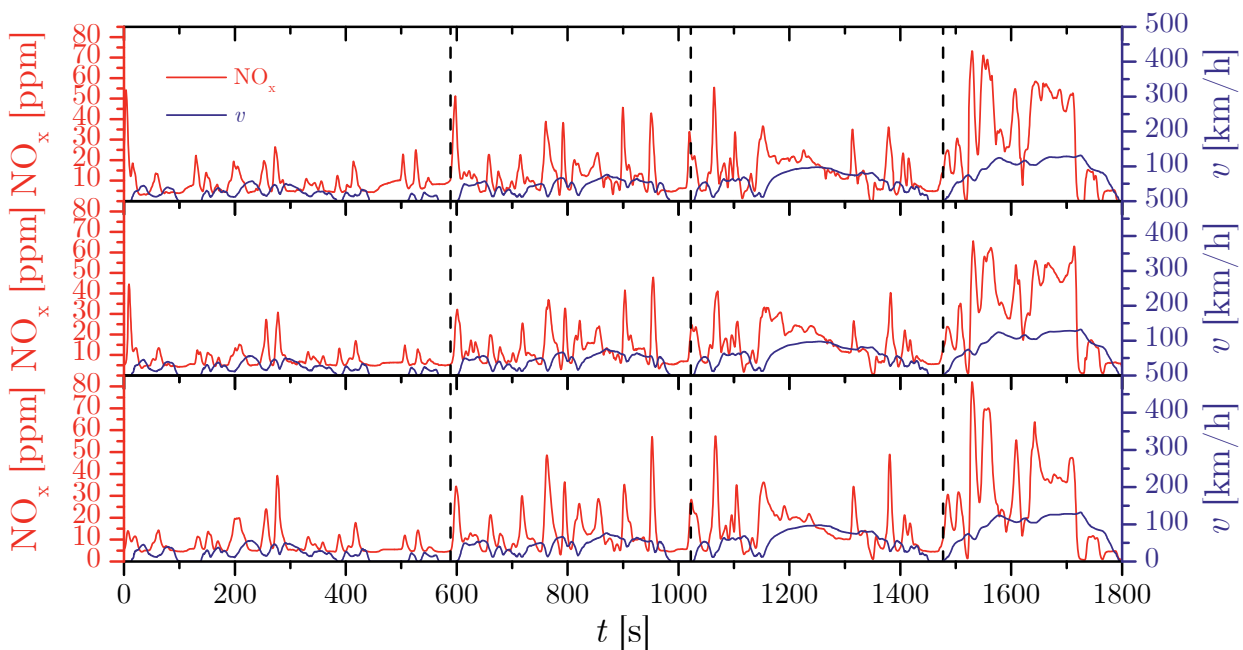


Abbildung 5.30: Auftragung der gemessenen NO_x in ppm (rot) der drei Messreihen für konventionellen Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, in der Mitte die zweite und unten die dritte Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus ebenfalls dargestellt (blau).

Nachfolgend ist in Abbildung 5.31 der Verlauf für die gemessenen NO_x -Emissionen mit Diesel mit 2% SMO gezeigt. Die beiden Messungen weichen teilweise merklich von einander aber auch von der Referenz ab. In Phase I waren die Emissionen der ersten Messung höher als die der zweiten, insbesondere zu Zyklusbeginn wurden höhere Konzentrationen gemessen. Im weiteren Verlauf ergaben sich bei beiden deutlich höhere Spitzenwerte als bei der Dieselmessung und es wurden Werte von ca. 120 in der ersten bzw. 275 ppm in der zweiten Messung erreicht. Deutlich wird der Ausfall des Mischsystems bei der ersten Messung, da bei dieser in Phase III und IV die Abweichungen von der Dieselmessung nicht so stark sind wie bei der zweiten Messung. Anhand des abweichenden Verlaufs, sowohl nach oben als auch unten kann der starke Einfluss des Wassers auf die NO_x -Bildung abgeleitet werden.

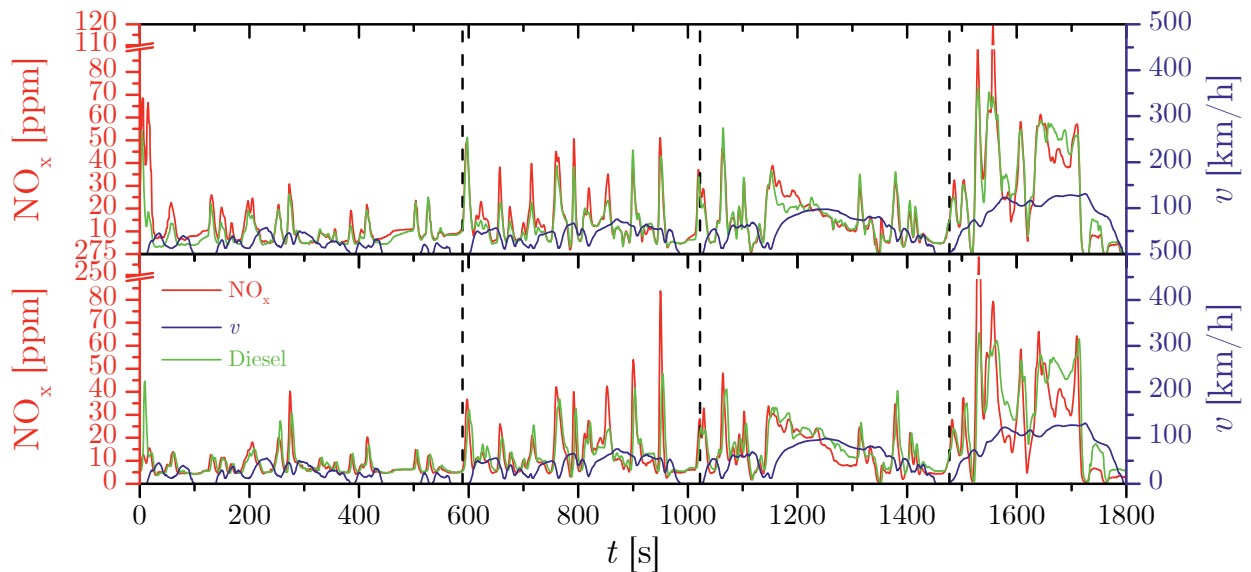


Abbildung 5.31: Auftragung der gemessenen NO_x in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

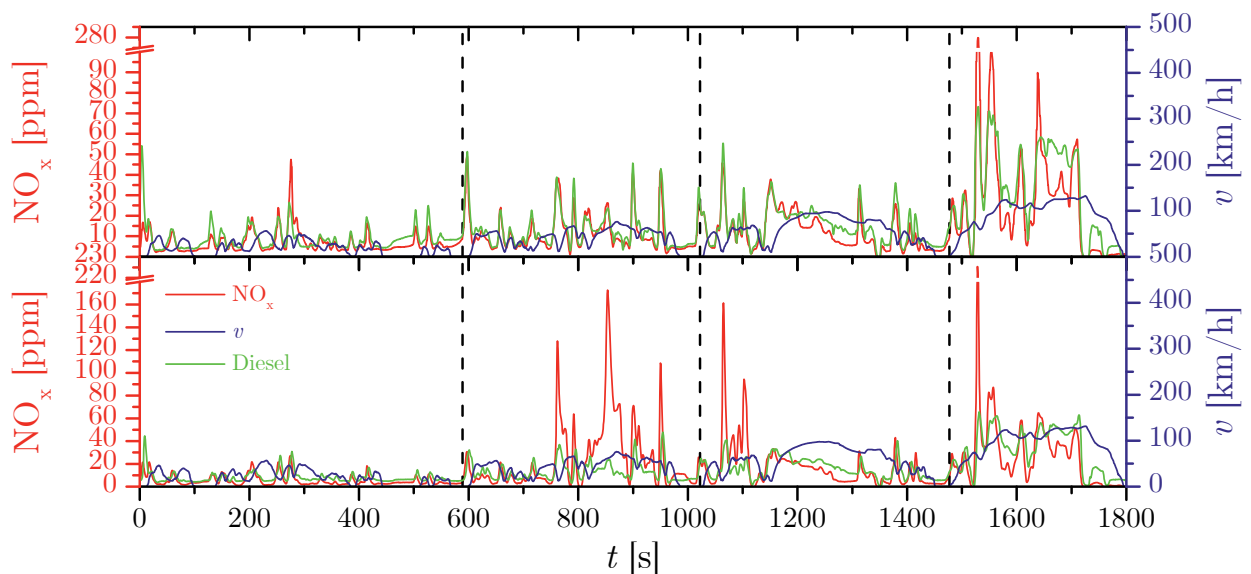


Abbildung 5.32: Auftragung der gemessenen NO_x in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

In Abbildung 5.32 sind die Messergebnisse für Diesel mit 2% RT64 dargestellt. In beiden Messungen konnte über fast den gesamten Zyklus geringere Werte detektiert werden als beim Diesel. Dennoch gab es vereinzelt deutlich höhere Peaks, insbesondere in Phase IV. Diese können durch den starken Wassereinfluss erklärt werden, der besonders bei höheren am Motor anliegenden Lasten wie in Phase IV zur Geltung kommt. In der letzten Phase wurden so kurzzeitig Spitzenwerte von über 200 ppm in beiden Messungen erzeugt. In der zweiten Phase

gab es bei der zweiten Messung über mehrere Minuten einen starken Emissionsanstieg, wie er analog auch bei vorangegangenen Auswertungen der Abgaskomponenten auftrat. Dieser kann zum Teil durch einen erhöhten Kraftstoffverbrauch erklärt werden. Im Vergleich mit den SMO-Messungen konnte durch den Einsatz von Wasser mit RT64 ein Emissionsreduktionspotential festgestellt werden.

Die Abbildung 5.33 beinhaltet die Auftragung der Messergebnisse der Messung mit Wasserbeimischung zum Diesel ohne Tenside. Dieser bewirkte bei beiden Messungen fast durchgehend erniedrigte Emissionen, lediglich vereinzelt wurden diese erhöht. Das deutet darauf hin, dass auch nicht durch Tenside emulgiertes Wasser einen positiven Einfluss auf die NO_x -Bildung hat. Bei Messung 1 kam es in Phase II zu erhöhten Werten, die in Messung 2 nicht auftraten. Dies ist teilweise durch einen erhöhten Kraftstoffverbrauch zu erklären, der sich entsprechend auf diesen Zeitrahmen des Zyklus begrenzt. Zudem wurden höhere Spitzenwerte von bis zu etwa 300 ppm in Phase IV gemessen, die in dieser Ausprägung auch nicht bei Messung 2 beobachtet werden konnten. In Phase IV der zweiten Messung waren die Abweichungen von den Dieselergebnissen ausgeprägter. Eine mögliche Erklärung dafür ist der höhere Wassergehalt in Messung 2. Ein Vergleich mit den ausgewerteten Systeme zeigte vergleichbare Ergebnisse wie beim Einsatz mit RT64 und bessere als mit SMO.

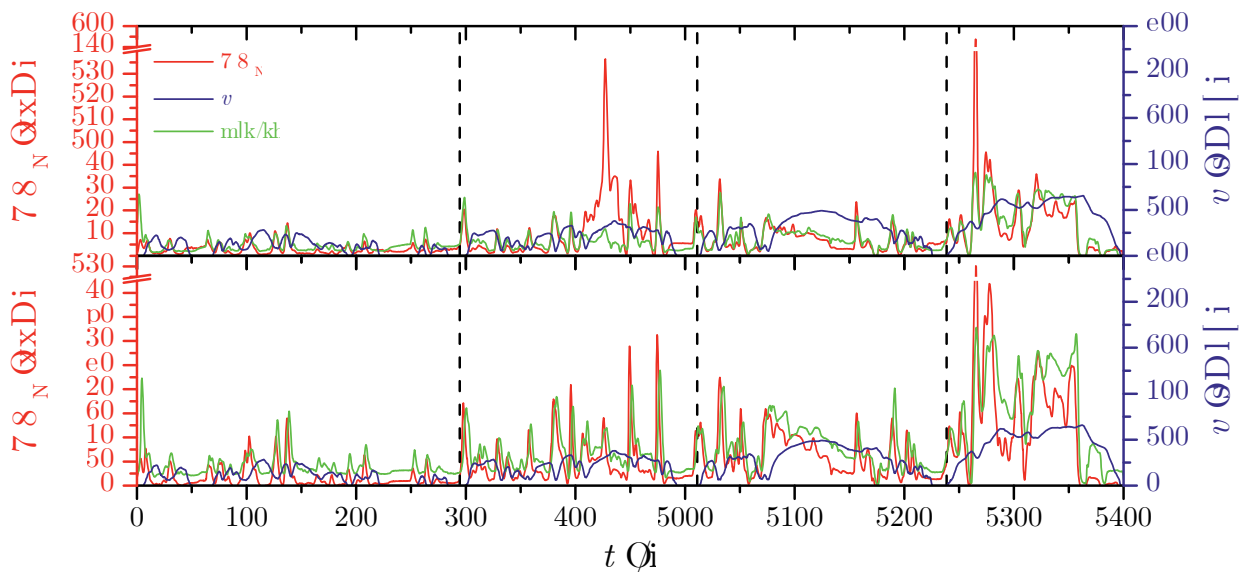


Abbildung 5.33: Auftragung der gemessenen NO_x in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

In Abbildung 5.34 sind die Ergebnisse der Messung mit Diesel mit 2% katalysatorfreiem hergestelltem SMO aufgezeigt. Bei beiden Messungen lagen die Messwerte allgemein unterhalb der Dieselmessung. In Messung 1 gab es jedoch in Phase II bei 800s einen Anstieg der Emissionen, der auch bereits bei den anderen Abgaskomponenten aufgetreten war. Eine mögliche Ursache ist zum Teil ein erhöhter Kraftstoffverbrauch und zum Teil der hohe Wasseranteil. Zudem sind in Phase IV mehrfach höhere Spitzenwerte detektiert worden. In

Messung 2 hingegen sind solche erhöhten Spitzenwerte nicht aufgetreten und das obwohl der Kraftstoffverbrauch erhöht war (vgl. Tabelle 5.7). Aus diesen Messergebnissen konnte abgeleitet werden, dass mit Wasser trotz erhöhtem Kraftstoffverbrauch eine Reduktion der Stickoxide möglich ist. Vergleicht man die Messungen der beiden SMO–Arten miteinander, so zeigte das katalysatorfrei hergestellte SMO deutlich bessere Emissionswerte. Verglichen mit den bisherigen Auswertungen sind diese Messergebnisse die besten. Auffällig ist, dass diese Messwerte erhalten wurden, obwohl das Mischsystem am Anfang von Phase III ausfiel und dadurch der durchschnittliche Wasseranteil nur knapp 6% betrug. In der ersten Messung mit funktionierendem System waren die Messwerte in Phase IV deutlich schlechter, was für einen zeitweise zu hohen Wassergehalt spricht.

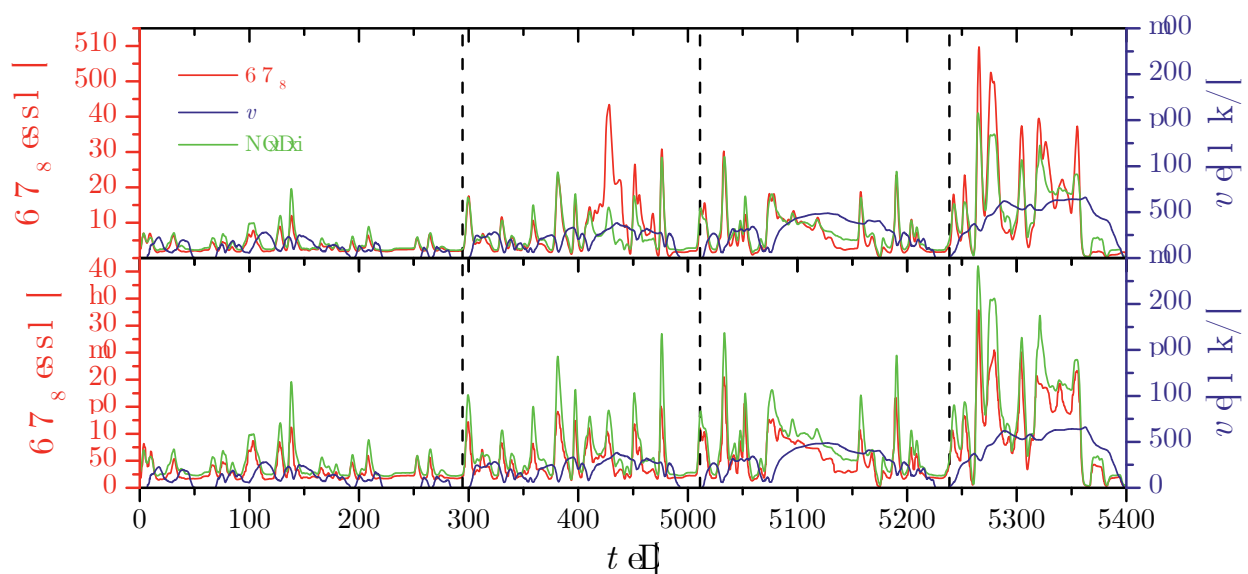


Abbildung 5.34: Auftragung der gemessenen NO_x in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% SMO katalysatorfrei hergestellt über die gesamte Dauer des WLTP–Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP–Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

Die Messergebnisse für Diesel mit 2% AS-6 sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Bei beiden Messungen wurden durchweg niedrigere Emissionen erzeugt als bei der Dieselmessung, obwohl bei beiden Messungen der Kraftstoffverbrauch leicht erhöht war. Die Werte von Messung 2 waren bis auf einen Peak in Phase IV geringer als beim Diesel, während hingegen bei Messung 1 in der gleichen Phase mehrfach höhere Spitzenwerte erreicht wurden. Da in beiden Messungen das Mischsystem in Phase III ausfiel, kann aus dem Vergleich mit der ersten Messung SMO (kat.–frei) abgeleitet werden, dass ein zu hoher Wasseranteil in Phase IV teilweise zu erhöhten Emissionen führt. Auffällig ist, dass bei Messung 2 mehr Kraftstoff und auch mehr Wasser benutzt wurde und die Emissionen dennoch geringer sind als in der ersten Messung.

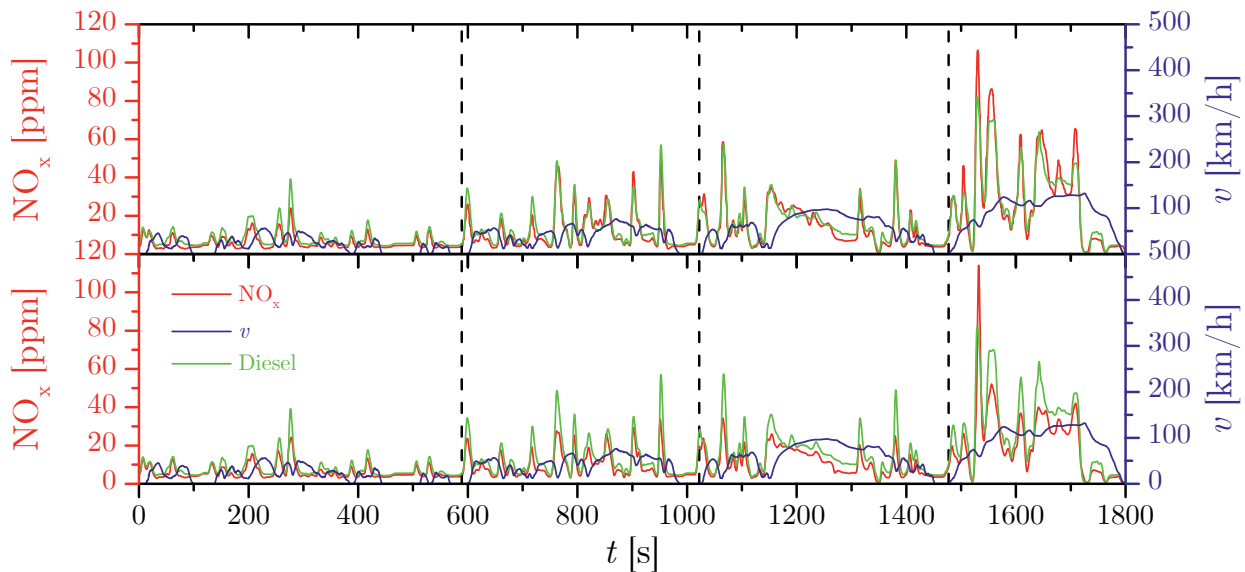


Abbildung 5.35: Auftragung der gemessenen NO_x in ppm (rot) der ersten beiden Messreihen für konventionellen Diesel mit 2% AS-6 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus. Oben ist die erste, unten die zweite Messreihe gezeigt. Zusätzlich ist der Geschwindigkeitsverlauf des WLTP-Zyklus (blau) als auch der Verlauf der Referenzmessung dargestellt (grün).

Die Massenemissionen für die erste Messreihe sind in Abbildung 5.36 aufgetragen. Anhand der Massenemissionen lässt sich erkennen, dass durch den Einsatz von Wasser die NO_x -Emissionen effektiv gesenkt werden konnten. Dies konnte sowohl bei den einzelnen Phasen als auch in der Summe beobachtet werden. Lediglich bei der Messung mit SMO, bei der das Mischsystem ausgefallen war, konnte keine Reduktion erreicht werden, sondern es kam zu einer Zunahme. Die besten Ergebnisse lieferte die Messung mit RT64, bei der ein deutliches Absinken der Stickoxidmasse erreicht wurde. Selbst unter Berücksichtigung des Kraftstoffverbrauchs war dies der Fall. Der tensidfreie Wassereinsatz konnte ebenfalls eine Verringerung der NO_x -Masse bewirken, wenn auch nicht so effektiv wie das RT64. Entsprechend kann daraus abgeleitet werden, dass der Zusatz von Tenside die Effekte des Wassers verbessert. Bei den ersten drei Messungen der Messreihe zeigte sich ein Anstieg der Emissionen von Phase zu Phase, was mit der höheren am Motor anliegenden Last begründet werden kann. Bei der Messung mit RT64 war der Anstieg von Phase II nach III geringer als bei den anderen Messungen und entsprechend der Anstieg von III nach IV größer. Dies deutet darauf hin, dass in Phase III ein nahezu optimaler Wassergehalt vorherrschte, jedoch in Phase IV der Wasseranteil zu hoch war. Daraus resultiert, dass für jeden Betriebszustand ein optimaler Wassergehalt existieren dürfte, der eine bestmögliche Emissionsreduktion bewirken kann. Die Modaldaten waren, wie bisher bei den anderen Messungen auch, niedriger als die Werte der Beutelmethode, dennoch zeigen sie die gleiche Entwicklung.

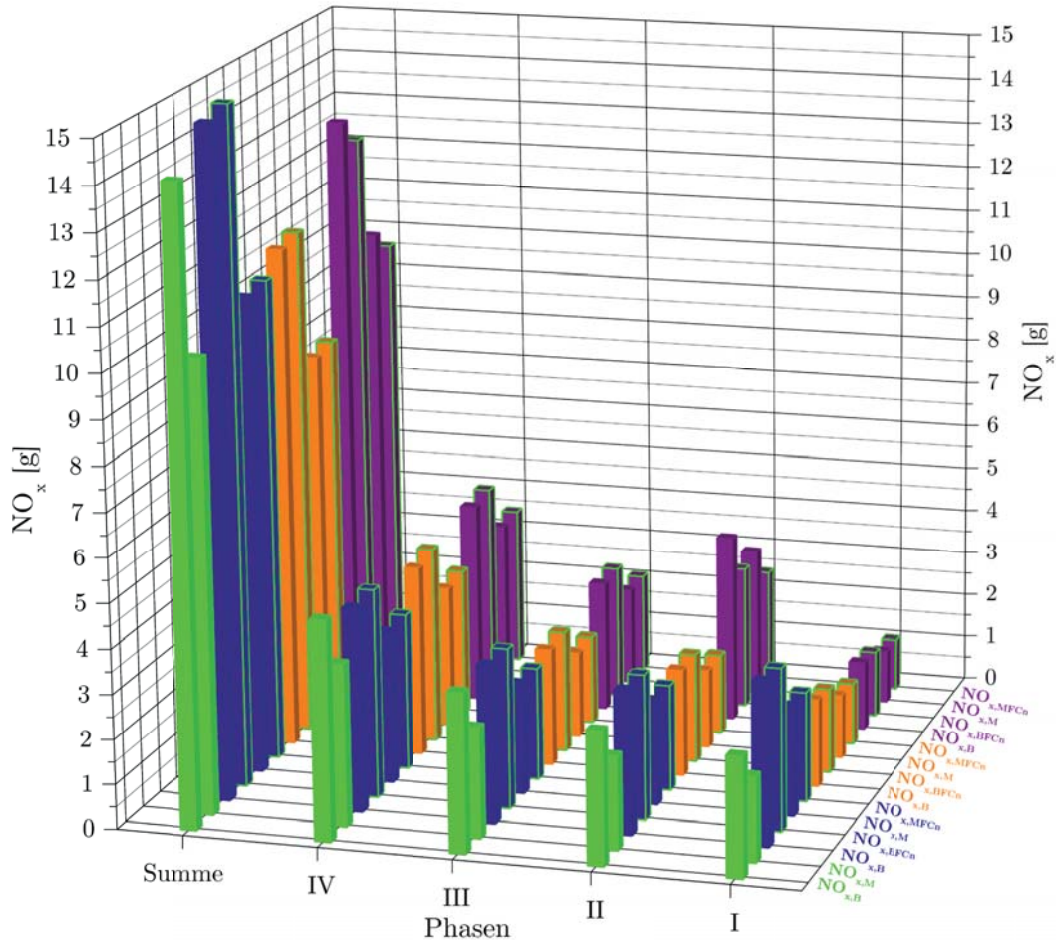


Abbildung 5.36: Übersicht der Massenemissionen an NO_x für die ersten Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen NO_{x,B}, NO_{x,BFCn}, NO_M und NO_{2x,MFCn} eingezeichnet für die untersuchten System Dref_I (grün), DSMO_I (blau), DRT_I (orange) und DK_I (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

In Abbildung 5.37 sind die Ergebnisse für die Massenuntersuchung der zweiten Messreihe gezeigt. Wie bei der ersten Messreihe auch konnte durch den Wassereinsatz eine Reduktion der Stickoxidmassen erreicht werden. Insgesamt konnten die besten Ergebnisse beim tensidlosen Wassereinsatz festgestellt werden. Bei der Messung konnte ein kontinuierlicher Anstieg der Werte von Phase zu Phase beobachtet werden. Bei der Messung mit RT64 kam es in Phase II zu einem deutlichen Anstieg der Emissionen, der zum Teil auf einen erhöhten Kraftstoffverbrauch zurückzuführen war. Dennoch waren selbst die normierten Werte höher als bei den anderen Messungen, so dass in Folge auch die Gesamtemissionen die höchsten waren. Abgesehen von Phase II sind die Ergebnisse mit RT64 vergleichbar mit denen der anderen Messungen. Die Messung mit SMO zeigte in den einzelnen Phasen als auch in der Summe geringer Emissionen als die Dieselmessung, auch wenn die Kraftstoffersparnis berücksichtigt wurde. Wie bereits bei der ersten Messreihe bei RT64 konnte bei SMO ein nahezu gleich hoher Emissionswert in Phase II und III detektiert werden, während es zu Phase IV eine deutliche Zunahme gab. Dies deutet erneut darauf hin, dass bis zur vierten Phase der Wassergehalt fast optimal, jedoch in Phase IV zu hoch war. Dennoch konnte mit SMO die zweitbesten Resultate erzielt

werden. Anhand des Vergleichs innerhalb der zweiten Messung von SMO mit RT64, dass beim Einsatz mit RT64 geringe Emissionen entstanden, diese jedoch durch den hohen Anstieg in Phase II überkompensiert wurden. Dies deutet darauf hin, dass RT64 das besser geeignete Tensid ist. Ein Vergleich der beiden Messreihen ist schwierig, da in Messreihe 1 bei der SMO Messung das Mischsystem ausfiel und in der zweiten Messreihe bei der RT64 Messung zu hohe Emissionen in Phase II auftraten. Das berücksichtigend konnten dennoch vergleichbare Resultate erzielt werden.

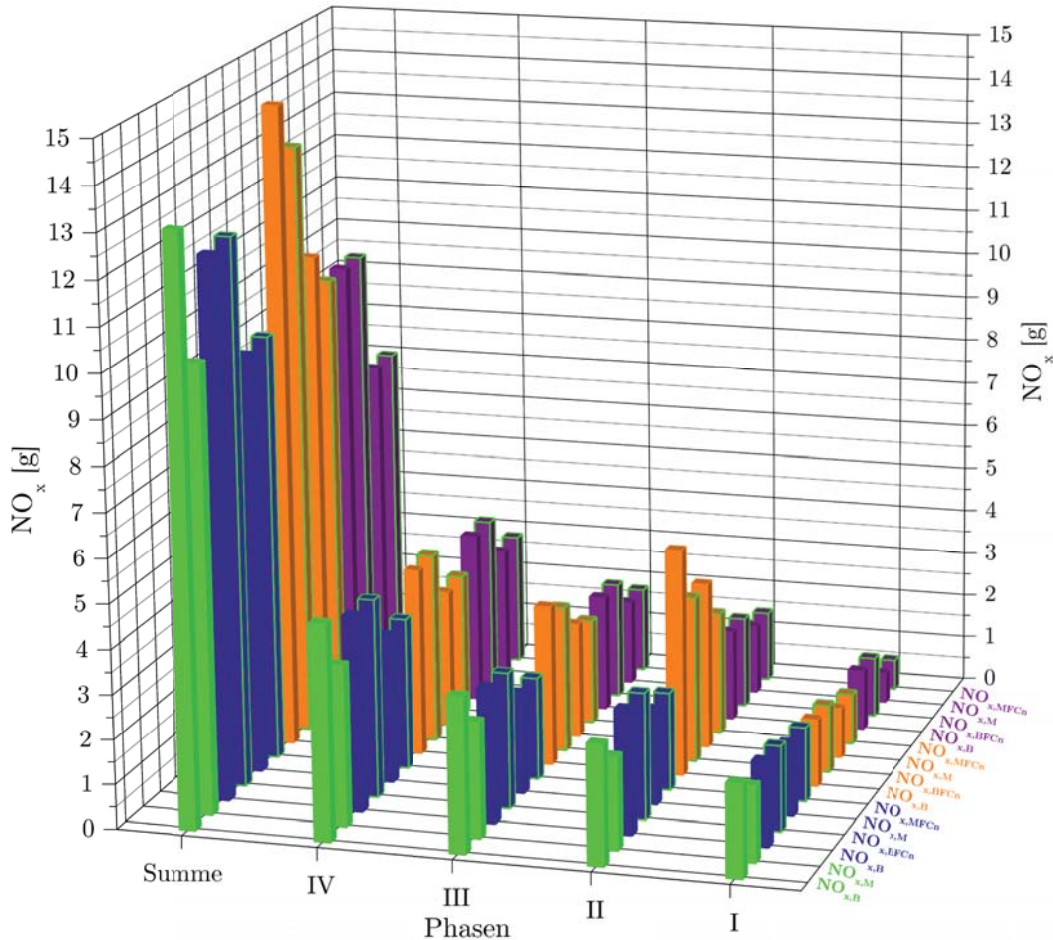


Abbildung 5.37: Übersicht der Massenemissionen an NO_x für die zweite Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen $NO_{x,B}$, $NO_{x,BFCn}$, $NO_{x,M}$ und $NO_{x,MFCn}$ eingezeichnet für die untersuchten System DRefII (grün), DSMOII (blau), DRTII (orange) und DKII (lila). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

Die Ergebnisse der dritten Messreihe sind nachfolgend in Abbildung 5.38 dargestellt. Bei der ersten Messung mit SMO (kat.-frei) kam es in Phase II zu einen starken Anstieg, weswegen die Gesamtemissionen demnach besonders hoch waren. Unter Berücksichtigung des Kraftstoffverbrauchs waren die Werte in Phase II vergleichbar mit der Dieselmessung. Entsprechend kam der Emissionsanstieg durch einen erhöhten Kraftstoffverbrauch zu stand. In den anderen Phasen waren die Werte geringer als bei der Dieselmessung. Dies konnte in der zweiten SMO-Messung für alle Phasen bestätigt werden, so dass in der Summe deutlich geringe Emissionen erzeugt wurden als beim Diesel. Da in der ersten Messung

der Wasseranteil wesentlich höher war als in der zweiten Messung und ebenfalls deutlich höhere Emissionswerte erreicht wurden, kann der Wasseranteil insbesondere für Phase IV als zu hoch angesehen werden. In der ersten Messung mit AS-6 konnte in allen Phasen eine Emissionsreduktion erreicht werden und somit auch in der Summe. In Phase IV allerdings waren die Werte vergleichbar mit der Dieselmessung, so dass die Gesamtmasse nur geringfügig reduziert wurde. Deutlich bessere Ergebnisse konnten mit der zweiten Messung erreicht werden. Hierbei kam es in allen Phasen zu einem merklichen Absinken der Stickoxidmassen. Insgesamt wurden mit SMO und AS-6 nahezu identische Reduktionen erreicht, auch unter Beachtung des Kraftstoffverbrauchs. Wie in den vorangegangenen Messung auch konnte ein Anstieg der Emissionen von Phase zu Phase beobachtet werden. Jeweils in der zweiten Messung mit SMO und AS-6 war der Anstieg jedoch besonders stark, so dass von einem zu hohen Wasseranteil in Phase IV ausgegangen werden kann.

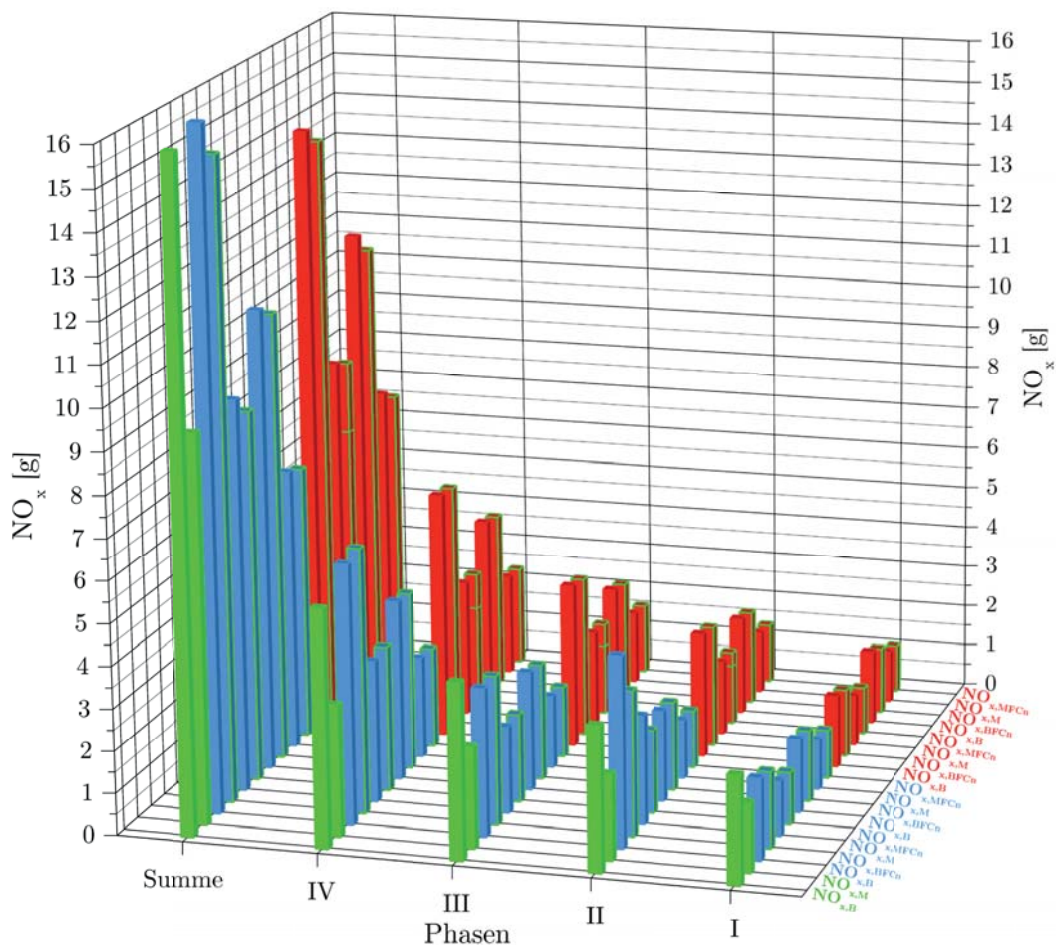


Abbildung 5.38: Übersicht der Massenemissionen an NO_x für die dritte Messreihe. Es sind jeweils die verschiedenen Größen $\text{NO}_{x,B}$, $\text{NO}_{x,BFCn}$, $\text{NO}_{x,M}$ und $\text{NO}_{x,MFCn}$ eingezeichnet für die untersuchten System DRef_{III} (grün), DSMOk (hellblau) und DEmu (rot). In grün umrandet sind die auf den Dieserverbrauch normierten Werte dargestellt.

Zusammenfassung der NO_x und der Gasphasenuntersuchung

Der Einsatz von Wasser kann einen deutlich reduzierenden Effekt auf die Stickoxidemissionen haben. Dafür sollte das Wasser mit Tensid emulgiert vorliegen und nicht tensidfrei eingesetzt werden. An wiederholten Messung zeigte sich, dass ein zu hoher Wassergehalt einen negativen Einfluss auf die NO_x -Emissionen haben kann, so dass es teilweise zu Emissionsanstiegen kam. Dies trat insbesondere in Phase IV des WLTP-Zyklus auf. Daraus ließ sich ableiten, dass für jeden Betriebszustand des Motors ein optimaler Wassergehalt existiert, der eine maximale Verringerung der Emissionen bewirken kann.

Aus der Auswertung der Gasphasenuntersuchung ergaben sich verschiedene Erkenntnisse. Der Kraftstoffverbrauch wurde durch den Wassereinsatz nicht entscheidend beeinflusst. Es kann zu einem Mehr- oder auch einem Minderverbrauch durch Wasserbeimischung kommen. Unabhängig vom tatsächlichen Verbrauch bewirkte der Wassereinsatz jedoch ausnahmslos, dass ein geringer Heizwert benötigt wurde, um den Zyklus zu fahren. Im allgemeinen bewirkte der Wassereinsatz bei den CO - und HC -Emissionen eine Steigerung, insbesondere bei höheren am Motor anliegenden Lasten wie in Phase IV. Dies dürfte mit der später einsetzenden Zündung und somit mit einer kürzeren Verbrennungsdauer erklärt werden können. Entsprechend sollte der Zündzeitpunkt früher erfolgen. Zudem wurde in Phase I eine Erhöhung der Emissionswerte induziert, wenn in der vorangegangenen Messung Wasser genutzt wurde. Dadurch war der Wassergehalt im Emulsionssystem noch zu hoch. Der Einfluss auf die CO_2 -Emission ist insignifikant, entsprechend kann nur durch eine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs auch eine CO_2 -Reduktion erreicht werden. Die Stickoxidemissionen können durch den Wassereinsatz signifikant reduziert werden, sofern der Wassergehalt nicht zu hoch ist.

5.2 Partikelphase

Die Auswertung der Partikelphase liefert Informationen über die Rußemissionen. Hierfür wurden die absoluten Partikelemissionen per Beutelmethode und die mit Ruß beladenen Partikelfilter gravimetrisch analysiert und im REM bzw. TEM die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Mit diesen beiden Angaben konnte eine Einschätzung der Partikelanzahl vorgenommen werden. Zudem wurden die Partikelfilter mit DCM (Dichlormethan) extrahiert, um den löslichen Anteil zu bestimmen.

5.2.1 Gravimetrische Analyse

Eine Übersicht der emittierten Partikelmassen m_{PM} als auch der Filterbeladungen mit Ruß m_{FB} für alle drei Dieselmessungen ist in Tabelle 5.9 gegeben. Außerdem sind noch der jeweilige Wasseranteil des Systems als auch der Kraftstoffverbrauch (FC_{KD}) mit angegeben, da diese einen Einfluss auf die Rußemissionen haben.



Tabelle 5.9: Übersicht der emittierten Partikelmassen m_{PM} und der Filterbeladungen m_{FB} aller drei Messreihen für Diesel. Zusätzlich sind der Wassergehalt und der Kraftstoffverbrauch (FC_{KD}) mit eingetragen.

Messreihe 1			Messreihe 2			Messreihe 3					
System	m_{PM} [mg]	w_{H_2O} [wt%]	FC_{KD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	System	m_{PM} [mg]	w_{H_2O} [wt%]	FC_{KD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	System	m_{PM} [mg]	w_{H_2O} [wt%]	FC_{KD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]
DRef _I	1734	0.0	7.10	DRef _{II}	1728	0.0	7.25	DRef _{III}	1512	0.0	6.94
DSMO _I	1145	4.91	7.00	DSMO _{II}	795	12.74	7.15	DSMO _{kI}	671	14.29	7.32
DRT _I	689	16.01	7.01	DRT _{II}	703	16.51	7.82	DSMO _{kII}	730	5.95	7.12
DK _I	782	12.72	7.43	DK _{II}	583	16.12	7.23	DEmu _I	859	4.17	7.14
								DEmu _{II}	903	6.20	7.27

System	m_{FB} [mg]	w_{H_2O} [wt%]	FC_{KD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	System	m_{FB} [mg]	w_{H_2O} [wt%]	FC_{KD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]	System	m_{FB} [mg]	w_{H_2O} [wt%]	FC_{KD} [$\frac{1}{100 \text{ km}}$]
DRef _I	3.116	0.0	7.10	DRef _{II}	3.671	0.0	7.25	DRef _{III}	2.844	0.0	6.94
DSMO _I	2.100	4.91	7.00	DSMO _{II}	1.455	12.74	7.15	DSMO _{kI}	1.259	14.29	7.32
DRT _I	1.268	16.01	7.01	DRT _{II}	1.288	16.51	7.82	DSMO _{kII}	1.377	5.95	7.12
DK _I	1.441	12.01	7.43	DK _{II}	1.072	16.12	7.23	DEmu _I	1.614	4.17	7.14
								DEmu _{II}	1.698	6.20	7.27

Bei der Dieselmessung wurden in den ersten beiden Messungen ca. 1.73 g Partikelmasse emittiert, bei der dritten Messung nur etwa 1.51 g. Dies entspricht einem Unterschied, bezogen auf die ersten Messungen, von ca. 12.7%, es wurden in Messung 3 jedoch nur ca 3.3% weniger Kraftstoff benötigt. Vergleicht man die Dieselmessungen mit den wasserhaltigen Systemen, so kann eine Verringerung der Partikelmasse festgestellt werden. Dabei bewirkt schon ein geringer Anteil an Wasser, wie bei der ersten SMO-Messung, eine deutliche Reduktion. Die stärkste Reduktion konnte in der zweiten Messung ohne Tensideinsatz erreicht werden. Dabei betrug die Abnahme bei effektiv gleichem Kraftstoffverbrauch ca. 66%. Allgemein bewirkte ein höherer Wassergehalt eine verstärkte Partikelmassenreduktion, die jedoch teilweise durch höhere Kraftstoffverbräuche wieder zu Nichte gemacht wurde, wie beispielsweise in der zweiten Messung mit RT64. Dennoch ist der Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Reduktion der Partikelmasse nicht linear, wie an den Messungen mit SMO (mit und ohne Katalysator bei der Herstellung) zu erkennen ist. Der Einfluss von keinem zu knapp 5% Wassergehalt ist ausgeprägter als der von 0 zu ca. 12.7% bei konventionellem SMO. Analog bewirken beim katalysatorfrei hergestelltem SMO ca. 6% Wasseranteil eine deutlicherer Reduktion als gute 14% Wasser. Vergleichbares kann ebenfalls bei der Messung ohne Tensideinsatz festgestellt werden. Demnach ist von einem degressiven Zusammenhang zwischen Wasser und Reduktionspotential auszugehen. Bei der Rußbeladung der Filter war der Einfluss des Wasser analog, da ein Teil des Abgasstrom über den Filter geleitet wurde. Dennoch gab es leichte Abweichungen, beispielsweise wurde bei der zweiten Dieselmessung eine höhere Beladung erzeugt als bei der ersten Messung.

5.2.2 Partikelgrößenverteilung und -anzahl

In Abbildung 5.39 sind REM–Aufnahmen eines Blankofilters gezeigt. Die Probenpräparation erfolgte wie in Abschnitt 3.6 beschrieben. Die Borosilikatglas–Mikrofasern als auch deren Vernetzung sind gut zu erkennen. Auf diese Weise entsteht eine dichte Struktur, die eine hohe Rückhalterate aufweist.

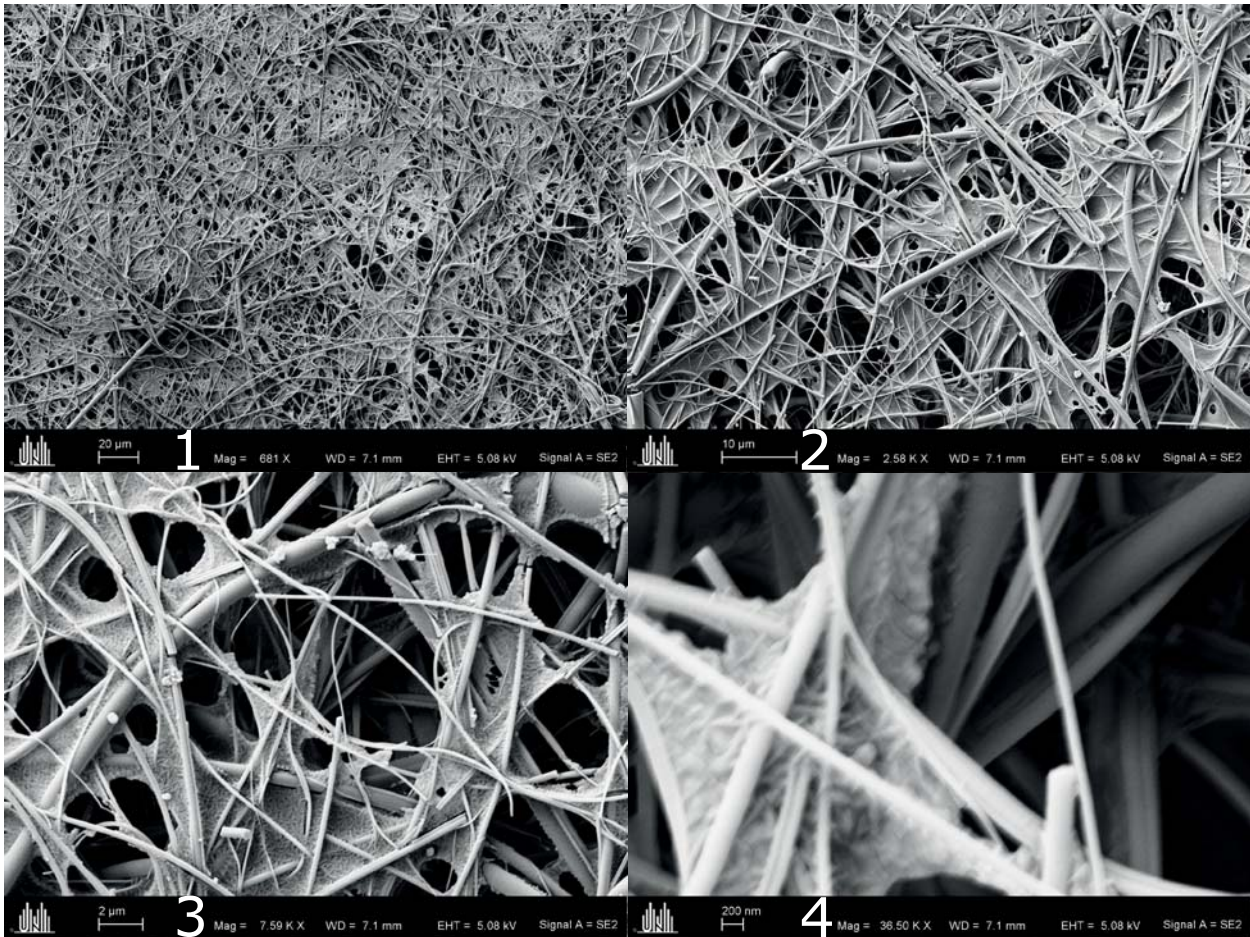


Abbildung 5.39: REM–Aufnahme eines Blankofilters bei verschiedenen Vergrößerungen von 681 (Bild 1 oben links) bis 36500–fach (Bild 4 unten rechts).

Eine analoge REM–Aufnahme des Filters der Dieselmessung ist in Abbildung 5.40 gezeigt. Bei der niedrigsten Vergrößerung war deutlich eine kontinuierliche Schicht an Partikeln auf dem Filter zu erkennen, so dass die Filteroberfläche vollständig bedeckt war. Bei zunehmend höherer Vergrößerung ließ sich erkennen, dass die Rußbeladung aus einer dichten Schicht agglomerierter Partikel besteht, bei der einzelne Partikel nicht ausgemacht werden konnten. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass auch Partikel mit wenigen Nanometer Durchmesser von dem Filter, bzw. der Rußschicht auf dem Filter zurückgehalten worden sind. Da die REM–Aufnahmen jedoch für die übrigen Messreihen fast identisch aussahen (vgl. A) und einzelne Partikel zur Größenbestimmung nicht erkennbar waren, wurden die Filter zusätzlich im TEM untersucht. Die Probenpräparation erfolgte wie in Abschnitt 3.7 beschrieben

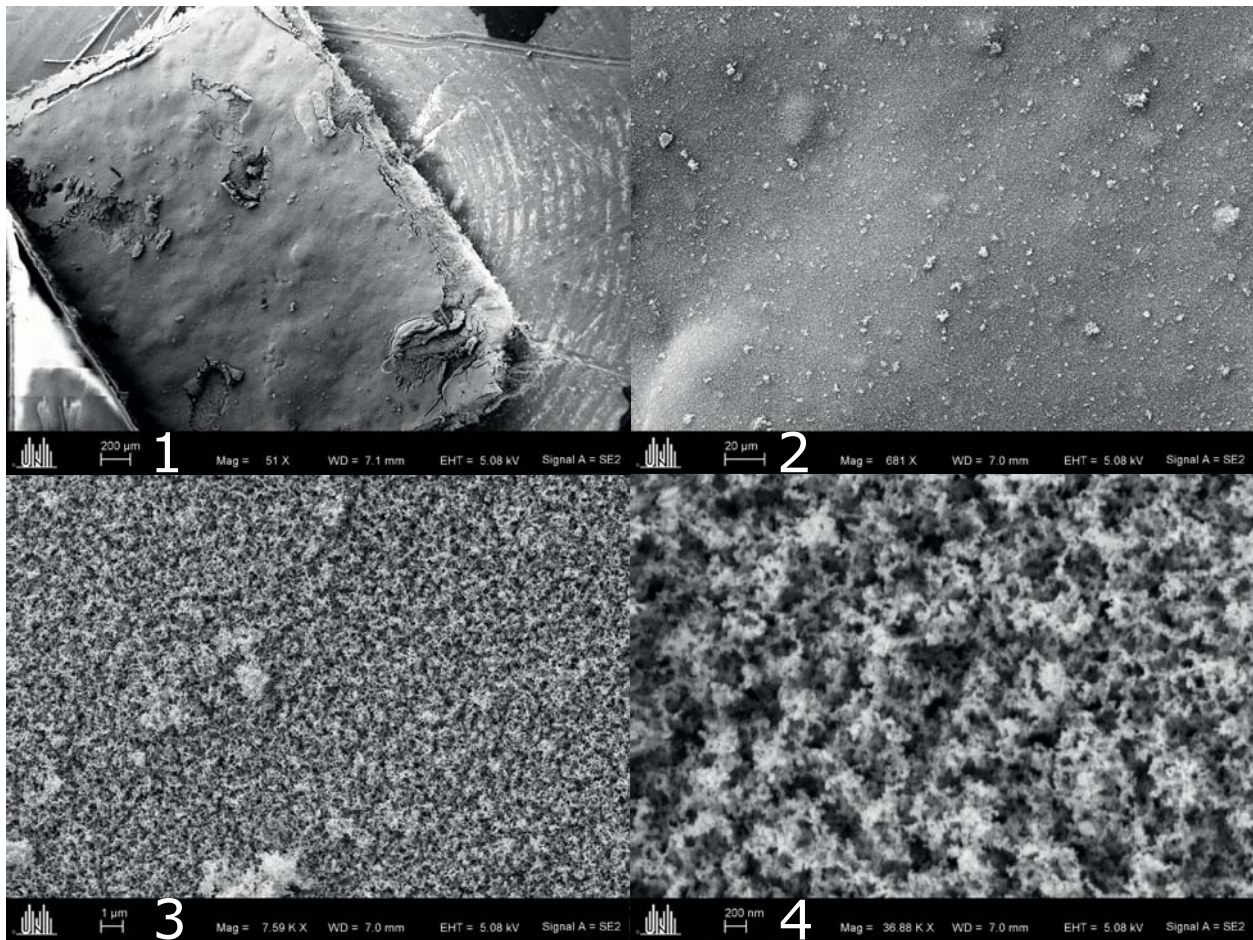


Abbildung 5.40: REM–Aufnahme des Filters der reinen Dieselmessung bei verschiedenen Vergrößerungen von 51 (Bild 1 oben links) bis 36880–fach (Bild 4 unten rechts). Die Filterbelastung bestand aus einer kontinuierlichen die gesamte Filteroberfläche bedeckende Schicht agglomerierter Partikel. Einzelne Partikel zur Größenbestimmung konnten nicht erkannt werden.

Nachfolgend sind in Abbildung 5.41 TEM–Aufnahmen des Filters der Dieselmessung bei verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. In Bild 1 (oben links) ist das Kupfergrid mit löchriger Kohlenstoffschicht abgebildet sowie Agglomerationen von Rußpartikeln. Anhand der Bilder 2 und 3 (oben rechts und unten links) ist zu sehen, dass die größeren Agglomerationen aus kleineren Ansammlungen von Ruß oder aus einer Aneinanderreihung von einzelnen Rußpartikeln bestanden. Bei noch höherer Vergrößerung in Bild 4 (unten rechts) sind einzelne Partikel und deren Agglomerate zu erkennen. Die Größe der einzelnen Partikel konnte mit den TEM–Aufnahmen im Gegensatz zu den REM–Aufnahmen per Softwareauswertung bestimmt werden.

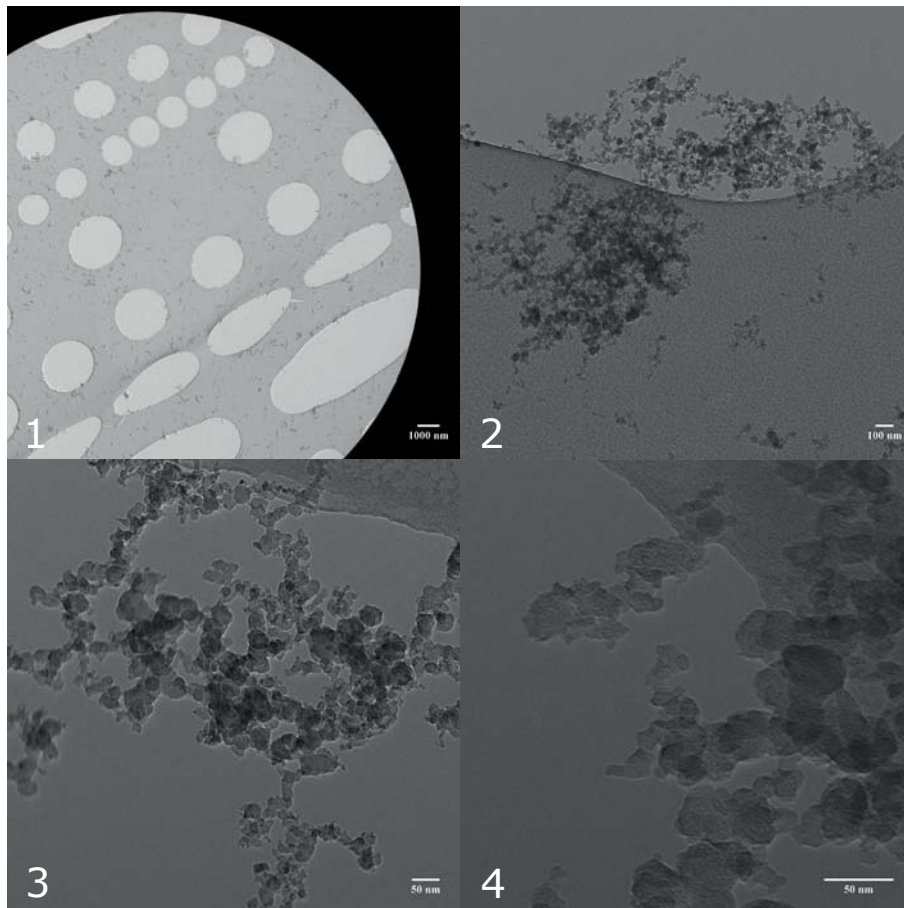


Abbildung 5.41: TEM-Aufnahme des Filters der reinen Dieselmessung bei zunehmender Vergrößerungen von links oben nach rechts unten. Die einzelnen Rußpartikel waren zu größeren Agglomeraten verbunden.

Mit Hilfe der TEM-Bilder wurden die Partikelgrößenverteilungen bestimmt und als Histogramm mit Verteilungskurve dargestellt. Dazu wurden auf den TEM-Aufnahmen jeweils 100 Partikel bzgl. ihres Durchmessers vermessen und das Ergebnis mathematisch auf ganze Zahlen gerundet. Die ermittelten Partikeldurchmesser wurden jeweils bzgl. ihrer Häufigkeit aufgetragen sowie eine Verteilungskurve angepasst.

Zudem lässt sich theoretisch aus den TEM-Aufnahmen ein gewisser Rückschluss auf die Partikelbeschaffenheit ableiten, da unterschiedliche Dichten und Schichtdicken aufgrund verschiedener Zusammensetzungen unterschiedliche Kontraste haben. Je dichter und je höher die Schichtdicke ist, desto dunkler ist an dieser Stelle die TEM-Aufnahme. Anorganische Bestandteile weisen eine höhere Dichte und somit einen stärkeren Kontrast auf als organische Bestandteile, wodurch diese unterschieden werden können. Die Kontrastunterschiede sind jedoch zu gering, um Aussagen über die Beschaffenheit machen zu können.

In der ersten Messung (vgl. Abbildung 5.42) waren die Partikel etwa 24 und in der zweiten Messung etwa 25 nm im Durchschnitt groß (Ermittelt unter Annahme einer Schulz-Verteilung). Die Größenverteilung erstreckte sich von wenigen nanometerkleinen bis zu 60 nm großen Partikeln. Die Größenverteilung beider Messungen war vergleichbar.

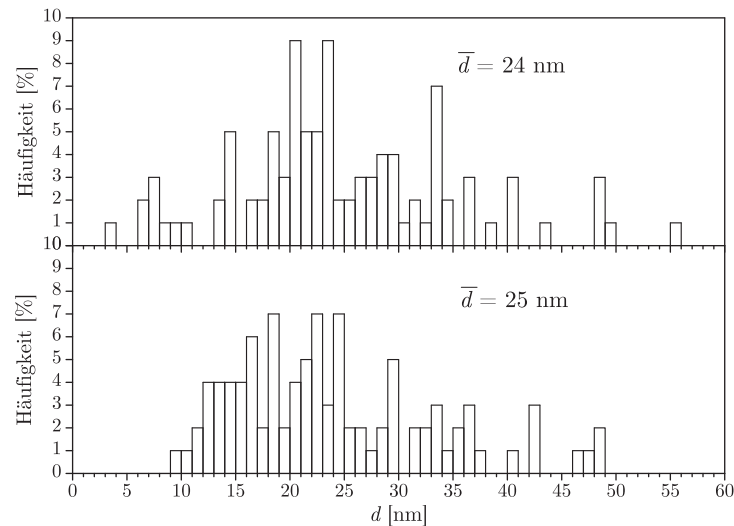


Abbildung 5.42: Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der reinen Dieselmessung. Oben sind die Ergebnisse der ersten und unten die Ergebnisse der zweiten Messung aufgezeigt. Die durchschnittliche Partikelgröße lag bei 24 und 25 nm.

Die TEM–Aufnahmen der Filter der Messungen mit SMO, RT64 und der Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz sehen vergleichbar zu denen der Dieselmessungen aus (vgl. A). In Abbildung 5.43 ist die Verteilung der Partikelgrößen für die SMO–Messung gezeigt. Wie bei der Dieselmessung erstreckt sich die Verteilung über einen Bereich bis zu etwa 60 nm, jedoch ist die Verteilung zu kleineren Werte verschoben. Daraus resultierte eine durchschnittliche Partikelgröße von 19 bzw. 20 nm in der ersten bzw. zweiten Messung. Auffällig ist, dass in der ersten Messung trotz Ausfall des Mischsystems kleiner Partikelgrößen erreicht wurden als in der zweiten Messung ohne Ausfall. Die auftretende Häufigkeit der Partikelgröße ist ebenfalls mit der der Dieselmessung vergleichbar.

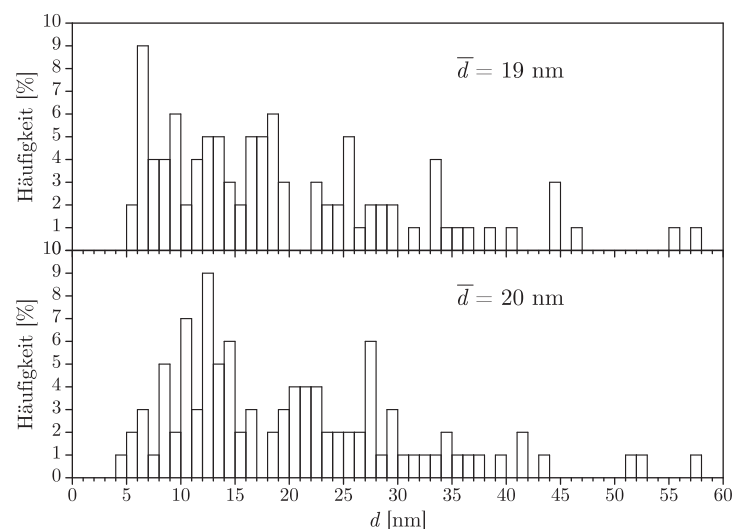


Abbildung 5.43: Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der Dieselmessung mit 2% SMO. Oben sind die Ergebnisse der ersten und unten die Ergebnisse der zweiten Messung aufgezeigt. Die durchschnittliche Partikelgröße lag bei 19 und 20 nm.

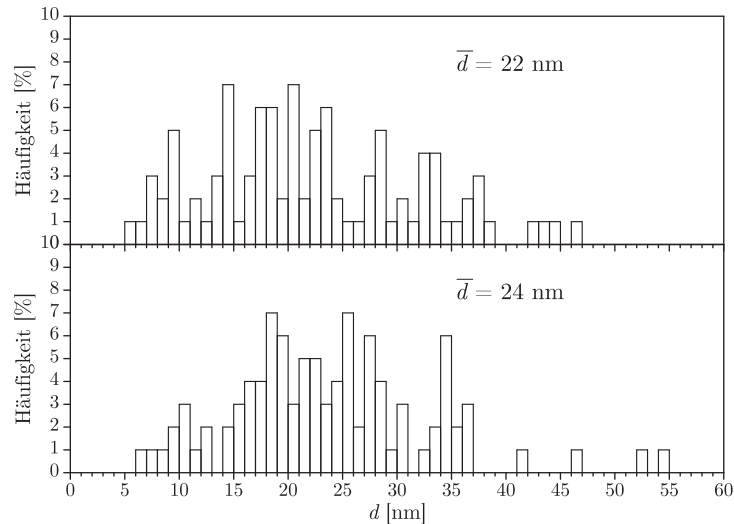


Abbildung 5.44: Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der Dieselmessung mit 2% RT64. Oben sind die Ergebnisse der ersten und unten die Ergebnisse der zweiten Messung aufgezeigt. Die durchschnittliche Partikelgröße lag bei 22 und 24 nm.

Die Abbildung 5.44 enthält die Partikelgrößenverteilung für die Messung mit RT64. Die durchschnittliche Partikelgröße betrug in der ersten Messung etwa 22 und in der zweiten Messung 24 nm. Die Verteilung liegt zwischen der des reinen Diesels und der der Messung mit SMO. Die aufgetretenen Häufigkeiten sind vergleichbar mit den vorangegangenen Messungen und die Verteilung erstreckt sich ebenfalls bis etwa 60 nm großen Partikeln. Der Wassereinsatz mit RT64 bewirkte somit nur eine leichte Verkleinerung der Partikel.

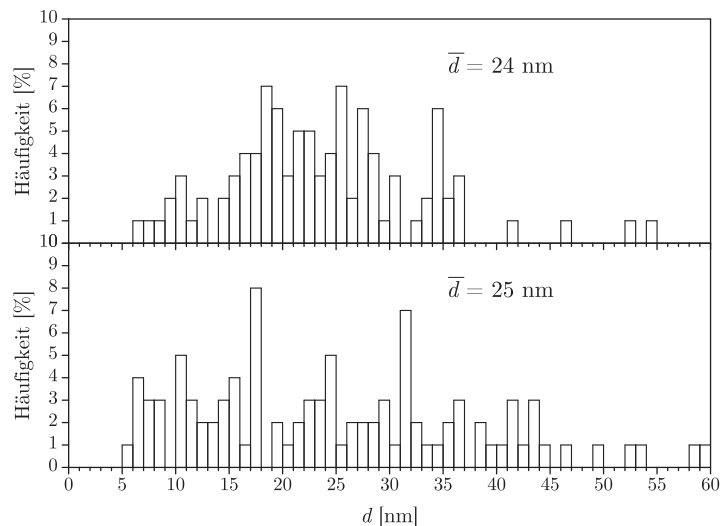


Abbildung 5.45: Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der Dieselmessung mit tensidloser Wasserbeimischung. Oben sind die Ergebnisse der ersten und unten die Ergebnisse der zweiten Messung aufgezeigt. Die durchschnittliche Partikelgröße lag bei 24 und 25 nm.

In Abbildung 5.45 ist die Partikelgrößenverteilung für die Messung ohne Tensideinsatz dargestellt. Die durchschnittliche Partikelgröße lag bei 24 bzw. 25 nm in der ersten bzw. zweiten Messung. Diese waren somit identisch zur Dieselmessung, lediglich die Verteilung ist etwas



anders und es wurden kaum Partikel unterhalb von 10 nm gefunden. Die größten Partikel waren, wie in den vorangegangenen Messungen, ebenfalls ca. 60 nm groß. Im Vergleich zu den anderen Messungen ergibt sich somit, dass das Tensid einen Einfluss auf die Partikelgröße haben muss, während das Wasser die gravimetrische Reduktion bewirkte.

Eine Übersicht aller ermittelten Werte für $\bar{d}_{\text{Ruß}}$ ist in Tabelle 5.10 gegeben (Ermittelt unter Annahme einer Schulz-Verteilung).

Tabelle 5.10: Übersicht der ermittelten durchschnittlichen Partikeldurchmesser $\bar{d}_{\text{Ruß}}$ für alle drei Dieselmessreihen.

Messreihe 1		Messreihe 2	
System	$\bar{d}_{\text{Ruß}}$ [nm]	System	$\bar{d}_{\text{Ruß}}$ [nm]
DRef _I	24	DRef _{II}	25
DSMO _I	19	DSMO _{II}	20
DRT _I	22	DRT _{II}	24
DK _I	24	DK _{II}	25

Zusammenfassung Partikelgrößenverteilung und -anzahl

Die durchschnittliche Partikelgröße von Dieselruß beträgt ca. 25 nm. Die Zugabe von Tensid und Wasser bewirkt eine geringfügige Verkleinerung der Partikel im Durchschnitt um einige Nanometer, womit die Partikel aller Messung somit alveolengängig sind. Anhand der Messung ohne Tensideinsatz konnte erkannt werden, dass das Wasser eine gravimetrische Rußreduktion bewirkt, jedoch nicht die Partikelgröße beeinflusst. Vergleicht man die Rußbelastung auf den REM-Aufnahmen, die kaum veränderte Partikelgröße sowie die einheitlich schwarze Filterfärbung mit der gravimetrischen Reduktion, so lässt sich daraus ableiten, dass die Massenreduktion durch eine geringe Anzahl an Rußpartikeln hervorgerufen wurde, wobei der Ruß an sich kaum verändert wurde.

5.2.3 Extraktionsverhalten

Neben der reinen emittierten Rußmasse und der Größenverteilung ist ein weiterer entscheidender Faktor des Rußes, wie der Ruß zusammengesetzt ist. Dies kann grob ermittelt werden, indem die rußbeladenen Partikelfilter mit DCM extrahiert werden, um den löslichen Anteil zu bestimmen. Nachfolgend ist in Tabelle 5.11 der jeweilige Anteil der löslichen Fraktion eingetragen. Es zeigte sich, dass es zwischen den beiden Messungen im gleichem System zu deutlichen Abweichungen gekommen ist. Während in der ersten Messung bei reinem Diesel die lösliche Fraktion ca. 25% ausmachte, war sie in der zweiten Messung ca. 37%.

Vergleichbare Abweichungen wurden auch bei allen wasseremulgierten Kraftstoffsystemen detektiert. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied im System mit RT64, bei denen die Abweichung zwischen den beiden Messungen ca. 16 Prozentpunkte ausmacht. Insgesamt betrug der Anteil der löslichen Fraktion mindestens 14% und maximal 37%.

Tabelle 5.11: Übersicht Anteile der löslichen Fraktion.

Messreihe 1		Messreihe 2	
System	lösliche Fraktion [%]	System	lösliche Fraktion [%]
DRef _I	25.4	DRef _{II}	36.5
DSMO _I	27.3	DSMO _{II}	36.4
DRT _I	30.8	DRT _{II}	14.0
DK _I	36.8	DK _{II}	25.2

6 Zusammenfassung

Die positiven Eigenschaften von Wasser auf die Abgasemissionen bei der Verbrennung sind hinreichend bekannt. In bisher genutzten Methoden kamen oftmals komplexe Vielkomponentensysteme zum Einsatz, die zwar effizient jedoch auch sehr kompliziert waren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an die Erkenntnisse bestehender Systeme angeknüpft und darauf aufbauend neue Kraftstoff(nano)emulsionen entwickelt, sowohl mit konventionellem Diesel als auch mit der synthetischen Alternative GtL. Diese Kraftstoffemulsionen wurden unter realitätsnahen Bedingungen im WLTP-Zyklus beim TÜV Rheinland auf einem Rollenprüfstand auf ihr Abgasverhalten hin untersucht.

Zu Beginn wurde das Phasenverhalten von GtL an einem bekannten System getestet, um das grundsätzliche Phasenverhalten zu verstehen und die nahezu additivfreie Zusammensetzung zu bestätigen. In einem umfangreichen Tensidscreening wurden geeignete Tenside ermittelt, die den chemischen aber auch den physikalischen Ansprüchen genügten. Hierbei wurden am Ende nichtionische Tenside mit einer Alkylkettenlänge von 16 und 18 Kohlenstoffatomen gewählt. Für Diesel erwiesen sich Tenside der Struktur $C_{16}C_{18}E_6$ und für GtL $C_{16}C_{18}P_4E_6$ bei nahezu allen innermotorischen Verbrennungen als optimal. Mit diesen konnten jeweils effiziente Mikroemulsionen mit hohem Wasseranteil ausgebildet werden. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurden Nanoemulsionen zuerst mit *n*-Alkanen dann mit Diesel und GtL entwickelt. Diese enthielten absolut 7% Tensid und konnten bis zu 25% Wasser im Diesel solubilisieren. Ein Teil der so erhaltenen Nanoemulsionen wurde per dynamischer Lichtstreuung untersucht und deren Struktur sowie Alterung charakterisiert. Hierbei wurden anfängliche Strukturgrößen im Bereich thermodynamisch stabiler Mikroemulsion erhalten. Für die GtL-Systeme wurde in Stopped-Flow-Messungen die Bildungs- und Zerfallskinetik bei verschiedenen Wassergehalten und 2% Tensideinsatz untersucht. Dabei konnte eine Bildungszeit kürzer als die Totzeit der Stopped-Flow und ein schneller Zerfall kombiniert mit langsamer Phasentrennung detektiert werden.

Ausgehend von den entwickelten Systemen wurden in einem für die dynamische on-board Wasserbeimischung modifiziertem BMW 530D E39 Abgasuntersuchungen im WLTP-Zyklus für Diesel mit verschiedenen Tensiden durchgeführt. Dabei kamen für Diesel $C_{16}C_{18}E_6$, $C_{16}C_{18}P_4E_6$ sowie zwei Arten SMO (konventionelles und katalysatorfrei hergestelltes) zum Einsatz. Zudem wurde der Wassereinfluss ohne Tensideinsatz untersucht. Bei den Abgasuntersuchungen wurden die Gasphasenemissionen an CO, CO₂, HC und NO_x sowie über

einen Partikelfilter die Rußemission gemessen. Mit Hilfe der Gasphasenemissionen konnte der Kraftstoffverbrauch berechnet und gravimetrisch der Wasserverbrauch bestimmt werden. Die Untersuchung der Gasphase erfolgte einmal über die offizielle Beutelmethode und zusätzlich zeitaufgelöst über Sensoren. Der emittierte Ruß wurde gravimetrisch und mit Hilfe von Elektronenmikroskopie auch auf seine Struktur und Größenverteilung untersucht.

Bei den Dieselmessungen ergaben sich durch den Wassereinsatz zum Teil erhebliche Verbesserungen bei den Abgaswerten im Vergleich zu den Dieselreferenzmessungen. Der Kraftstoffverbrauch konnte bei einigen Messungen leicht reduziert werden, insbesondere beim Einsatz von konventionellem SMO. Darüber hinaus waren die Messungen nahezu verbrauchsneutral. Gesamt betrachtet war der Einfluss des Wassers auf den Kraftstoffverbrauch jedoch insignifikant. Dennoch konnte unabhängig vom absoluten Kraftstoffverbrauch für jede einzelne Messung festgestellt werden, dass ein geringerer Heizwert benötigt wurde, um den WLTP-Zyklus zu absolvieren. Demnach konnte eine Effizienzsteigerung des Motors erreicht werden.

Die CO-Emission konnten durch den Einsatz von Wasser effektiv nicht reduziert werden, lediglich bei einer Messung mit SMO wurde eine Verbesserung festgestellt. Tendenziell bewirkte das Wasser eher eine Emissionserhöhung, wenn auch nur in geringem Ausmaß. Besonders negative Werte fielen bei der Messung ohne Tensideinsatz auf. Es wurden deutlich größere CO-Massen emittiert als bei den tensidhaltigen Systemen. Demnach sollte das Wasser grundsätzlich durch ein Tensid emulgiert genutzt werden. Ebenso ist der Einfluss des Wassers selbst auf die CO₂-Emissionen insignifikant. Eine Reduktion der CO₂-Emission kann jedoch indirekt über den Kraftstoffverbrauch erreicht werden. Die HC-Emission konnten ebenfalls nur bei einer SMO-Messung reduziert werden. In den restlichen Messungen wurden leicht erhöhte Emissionen detektiert. Genauso wie bei den Kohlenstoffoxidemissionen waren die detektierten Werte der Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz besonders hoch, so dass auch hieraus abgeleitet werden konnte, Wasser nur in Kombination mit Tensiden zu nutzen.

Die Stickoxidemissionen konnten durch den Wassereinsatz teilweise erheblich reduziert werden. Bei allen Systemen konnte eine Reduktion festgestellt werden und insbesondere die Systeme mit C₁₆C₁₈E₆ und katalysatorfrei hergestelltem SMO taten sich positiv hervor. Auch der Einsatz von Wasser ohne Tensid konnte deutliche Reduktionspotentiale erreichen, wenn auch nicht so gute wie mit Tensideinsatz. Anhand der Stickoxidergebnissen konnte der positive Einfluss des Wassers auf die Verbrennung durch Absenken der Temperatur bestätigt werden. Zusätzlich zur NO_x-Reduktion konnten auch die Rußemissionen merklich reduziert werden, so dass eine deutliche Durchbrechung des Ruß-NO_x-Trade-Offs erreicht wurde. Der Wassereinsatz bewirkte eine erhebliche Verminderung der Rußmasse um bis zu 66%. Hierbei wurde deutlich, dass ein höherer absoluter Wasseranteil auch eine absolut höhere Rußreduktion bewirkte. Dennoch konnte ein degressiver nicht linearer Zusammenhang zwischen der Rußmasse und dem Wassergehalt festgestellt werden, da bereits geringe Wasseranteile ein merkliche Rußminderung bewirkten. Aus dem REM- und TEM-Aufnahme ließ sich ableiten, dass der Ruß aus kleinen Partikeln bestand, die sich zu größeren Agglomeraten verbanden. Die REM-Aufnahmen zeigte eine dichte Beladung des Rußfilters, so dass davon ausgegangen



werden kann, auch kleinere Partikel zum Teil abgefangen haben zu können. Reiner Dieselruß hatte eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 25 nm, die durch den Wassereinsatz nur geringfügig verringert wurde. Auffällig war, dass bei den Messungen ohne Tensideinsatz die gleiche Partikelgröße wie bei reinem Diesel ermittelt wurde.

Aus den Abgasuntersuchungen des Diesel konnte allgemein erkannt werden, dass das Wasser äußerst positive Einflüsse auf die Ruß- und Stickoxidemissionen hatte, jedoch allgemein zu einer Erhöhung der CO- und HC-Emissionen führte. Außerdem konnte anhand der Massenemissionen und der zeitaufgelösten Emissionen abgeleitet werden, dass es für jeden Betriebspunkt des Motors einen individuell optimalen Wassergehalt gibt, der eine maximale Abgasreduktion bewirkt und Abweichungen von diesem Gehalt negative Einflüsse haben kann.



7 Weiterführende Untersuchungen und Konzepte

Basierend auf den Ergebnisse der Dieselmessungen konnten verschiedene Erkenntnisse für weitere Messungen und neue Technologien erlangt werden. Analog zum Vorgehen sollten ebenfalls eine Reihe von Rollenprüfstandsuntersuchungen mit Emulsionskraftstoffen auf GtL-Basis beim TÜV stattfinden. Diese konnten jedoch aufgrund einer Reihe von Schäden am Testfahrzeug nicht durchgeführt werden, womit ein direkter Vergleich der Diesel und GtL-Verbrennungseigenschaften nicht erfolgen kann. Dennoch sollen die Dieselmessungen als Basis für die Betrachtung zukünftiger Anwendungsmöglichkeiten von wasserhaltigen Kraftstoffen dienen. Hierbei können zwei Bereiche unterschieden werden; die chemische Weiterentwicklung im Bereich der Emulsionen und die konzeptionelle im Bereich der Emulsionserzeugung im Motor. Diese werden nachfolgend behandelt.

7.1 Potentielle Weiterentwicklung von Kraftstoffemulsionen

Anhand des untersuchten Phasenverhaltens und der Emissionsergebnisse ließen sich verschiedene Potentiale erkennen, die den Einsatz von Wasser in Kraftstoffen weiter optimieren können. Hierbei ist vor allem ein lastabhängiger und somit dynamischer Wasseranteil von entscheidender Bedeutung.

7.1.1 Untersuchung synthetischer Kraftstoffe

Den fossilen Dieselkraftstoffen wird zunehmend ein immer höherer Anteil an synthetisch erzeugtem Diesel beigemischt, wobei es sich vor allem um Biodiesel handelt. Zudem kann zukünftig auch noch eine Beimischung von HVO-Diesel (Hydrogenated Vegetable Oils, hydrierte Pflanzenöle) erfolgen. Die physikalischen Parameter als auch das chemische Verhalten dieser Kraftstoffe unterscheiden sich zum Teil deutlich von fossilen Dieselerzeugnissen, teils aufgrund ihrer chemischen Struktur sowie Zusammensetzung, teils durch die benötigte Aditivierung. Die Emulgiereigenschaften dieser Komponenten sollte charakterisiert und mit dem Wissensstand zu konventionellem Diesel abgeglichen werden, um auch zukünftig die bisherigen Konzepte nutzen zu können. Neben dem chemischen Verhalten müssen auch das

Verbrennungs- und Emissionsverhalten analysiert werden. Auf diese Weise kann der benötigte Wassergehalt angepasst werden, um ein optimales Ergebnis zu erreichen.

7.1.2 Qualität und Quantität der eingesetzten Tenside

Trotz umfangreicher Tensiduntersuchungen kann die TensidAuswahl verbessert werden. Hierfür kann durch fortgesetzte Tensidcharakterisierung die Effizienz gesteigert, sowie der temperaturlimitierte Einsatzbereich erweitert werden. Auch die Fragestellung, ob ein einzelnes Tensid alle Anforderungen erfüllen kann, oder ob die Kombination zweier oder dreier Tenside bessere Resultate ermöglicht, kann bestimmt werden.

Da ein dynamischer Wassergehalt besser geeignet ist als ein statischer, ist es nur logisch auch einen dynamischen Tensidanteil zu wählen. Auf diese Weise kann der Tensidgehalt auf ein benötigtes Minimum reduziert werden, wobei dennoch sicher gestellt wird, dass das Wasser optimal im Kraftstoff emulgiert wird. Hierfür kann mit Hilfe von Untersuchungen bei verschiedenen γ -Werten der optimale Gehalt für jeden Lastpunkt bestimmt werden.

Zudem sollten Tenside möglichst „grün“ sein und keine Bestandteile enthalten, die für die Umwelt und oder die Motoren nachteilig sind. Dazu sollten die Tenside aus regenerativen Edukten hergestellt werden und es sollten keine Komponenten als Katalysator in der Herstellung verwendet werden wie z.B. Metalle. Die chemisch-physikalische Eignung solcher optimierten Tenside für die Kraftstoffemulsionen sollte untersucht werden. Außerdem sollten die Tenside auf die Eignung von synthetischen Kraftstoffen, wie in Unterabschnitt 7.1.1 beschrieben, bestimmt werden. Dabei können eventuelle Synergien genutzt werden.

7.1.3 Emulsionstypen

Mit dem dem Kraftstoff beigemischem Wasser können verschiedene Emulsionstypen erzeugt werden, Mikro- sowie Makroemulsionen, Nanoemulsionen sowie „superswollen“ microemulsions und Emulsionen, der Eigenschaften sich zwischen den der anderen befinden. Mikroemulsionen bieten den Vorteil der thermodynamischen Stabilität, erfordern jedoch für effiziente möglichst temperaturinvariante Systeme, die hohe Mengen an Wasser aufnehmen können, eine komplexe Mischung verschiedener Komponenten, die unpraktisch für die Anwendung ist. Nanoemulsionen weisen vergleichbare Eigenschaften zu denen der Mikroemulsionen auf und benötigen weniger Komponenten, sind jedoch schwieriger in der Erzeugung. Am einfachsten in der Erzeugung und Handhabung sind Makroemulsionen, die jedoch nicht thermodynamisch stabil und wenig effizient sind. Daher ist ein aussichtsreiches Vorgehen die Kombination der verschiedenen Emulsionstypen in der Anwendung, die on-board im Motor möglichst nahe an der Einspritzung erzeugt werden. Angestrebt werden sollten hierbei zuerst Mikroemulsionen aus möglichst wenigen Komponenten, die vor allem in Situationen mit niedrigem Wassergehalt genutzt werden. Bei steigendem Wassergehalt folgt ein Übergang von Mikro- zu Nanoemulsionen. Im Bereich des höchsten Wasserbedarfs gehen diese Nanoemulsionen in Makroemulsionen über. Zwar sind diese instabil, jedoch ist auch der Kraftstofffluss am



höchsten und die Dauer von Bildung bis Einspritzung am geringsten. Dieses Kombinieren der verschiedenen Emulsionstypen bietet eine gute Anwendbarkeit und darüber hinaus noch die Vorteile hoher Wasserbeimischungen in die Verbrennung. Auf diese Weise ließe sich ein optimaler Emulsionskraftstoff verwenden.

Theoretischer optimaler Emulsionskraftstoff

Von der Zusammensetzung her sollte dieser optimale Emulsionskraftstoff nur aus synthetischem Diesel, Wasser und einem Tensid bestehen. Der synthetische Diesel wiederum sollte aus reinen n -Alkanen bestehen mit einer nicht zu langen Kettenlänge, da diese am besten verbrennen und gute Kälteeigenschaften aufweisen. Zudem lassen sich mit reinen n -Alkanen besonders aussagekräftige T - γ -Schnitte vermessen und somit der Wassereinfluss bestimmen. Eine Additivierung des Dieselkraftstoffs sollte auf das Minimum beschränkt werden, das benötigt wird um gesetzliche bzw. motorische Anforderungen zu erfüllen. GtL stellt einen Kraftstoff dar, der diese Ansprüche schon nahezu erfüllt, ist jedoch mit Erdgas als Quelle nicht nachhaltig. Entsprechend stellen BtL-Kraftstoffe eine bestmögliche Alternative dar, sofern sie frei von unerwünschten Komponenten sind. Die Eigenschaften des Tensids sind in Unterabschnitt 7.1.2 bereits beschrieben.

Ebenfalls entscheidend für zukünftige Emulsionskraftstoffe ist die Bildungsmethode bzw. der Bildungsweg. Für Mikroemulsionen ist dieser zwar irrelevant, da diese sich spontan selbst bilden, jedoch hingegen für Nanoemulsionen und „superswollen“ microemulsions umso wichtiger, da deren Bildung nicht wegunabhängig ist. Da das Themengebiet der kraftstoffhaltigen Nanoemulsionen und „superswollen“ microemulsions noch nicht umfassend erforscht ist, sollten hier systematische Untersuchungen durchgeführt werden, um den optimalen Weg für eine on-board-Erzeugung zu bestimmen.

7.2 Zukünftige Konzepte für wasserhaltige Kraftstoffe

Die durchgeführten Messungen zeigten Vor- als auch Nachteile des bisherigen Systems zur Wasserbeimischung auf, aus denen sich zukünftige Konzepte ableiten lassen. Unabhängig davon, welches Konzept zur Wasserbeimischung zukünftig genutzt werden kann, gibt es gewisse Aspekte die alle Konzepte gemeinsam haben. Da der Tensidanteil dynamisch bis zu einer gewissen Konzentration dem Wasserbedarf angepasst werden sollte, und somit die Verhältnisse Tensid zu Diesel und Tensid zu Wasser variieren, muss es für das Tensid einen eigenen Tank als auch ein eigenes Leitungssystem geben. Je nach Konzept kann das Tensid erst mit Wasser und dann in diesem mit Diesel vermischt werden, oder auch umgekehrt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Tensid-Wasser-Mischung oftmals hochviskose lamellare Strukturen ausbilden. Darüber hinaus sollte nur so viel Emulsion erzeugt werden, wie bei aktueller Lastsituation benötigt wird, bzw. wie sich baulich im Motor in Form des benötigten

Leitungsvolumens ergibt. Dies ist insbesondere bei einem Einsatz des *Krambschen* Systems relevant.

7.2.1 Weiterentwicklung des *Krambschen* Systems

Das *Krambsche* System bietet eine einfache und funktionierende Handhabung, da das Wasser on-board dem Dieselstrom beigemischt wird und anschließend in einem eigenständigen Emulsionskreislauf verbleibt. Dieser Emulsionskreislauf ist jedoch auch eine Schwäche des Systems, da mit seinem Volumen keine schnelle Anpassung des Wassergehalts auf den aktuellen Lastzustand möglich ist. Die Option, den Emulsionskreislauf durch Aufnahme der Emulsion in den Abmagerungszyylinder wieder mit Diesel zu füllen, stellt keine adäquate Methode dar. Darüber hinaus kann das *Krambsche* System den Wassergehalt nur linear zum Dieselstrom anpassen und ist somit nur bedingt lastabhängig. Außerdem muss das Tensid bereits im Wasser oder im Diesel vorgelegt werden, womit das Tensid-Wasserverhältnis nicht variabel eingestellt werden kann.

Das *Krambsche* System kann jedoch modifiziert bzw. weiterentwickelt werden, um diese Schwächen auszugleichen. Eine vorstellbare Möglichkeit ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt.

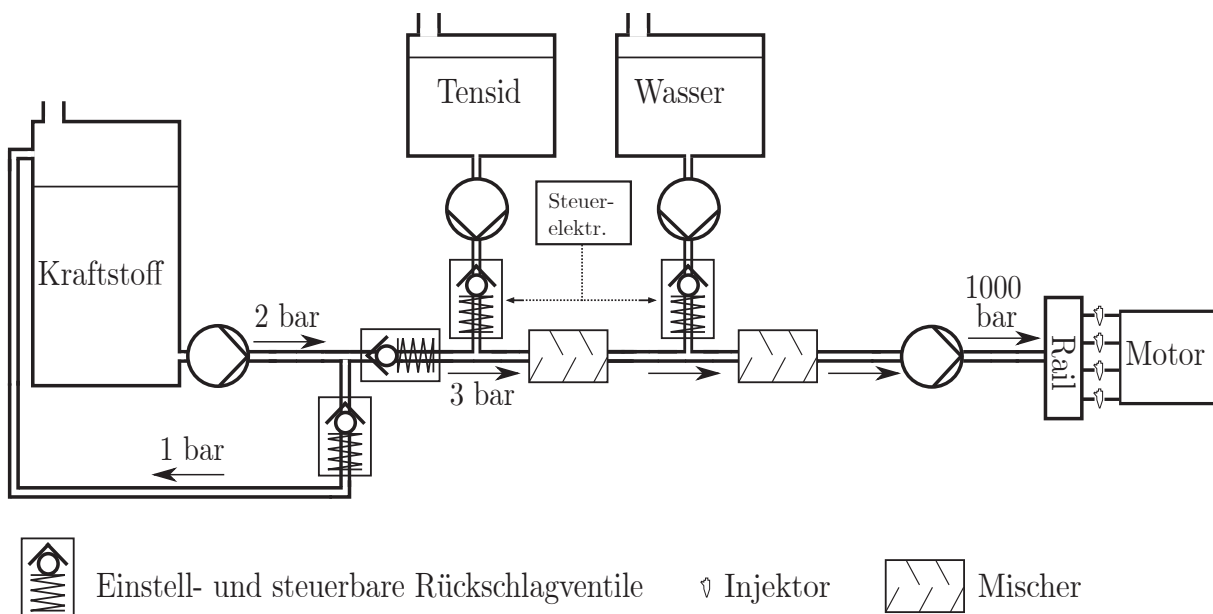


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung einer möglichen Weiterentwicklung des *Krambschen* Systems. Dem Kraftstoffstrom kann, geregelt durch eine Steuerelektronik, Tensid beigemischt werden, welches in einem Mischer im Kraftstoff gelöst wird. In dieses Gemisch kann ebenfalls durch die Steuerelektronik geregelt Wasser beigemischt werden, dass dann in einem zweiten Mischer solubilisiert wird. Die entstandene Emulsion wird durch eine Hochdruckpumpe an eine Commonrail weitergeleitet und dann eingespritzt.

Der Kraftstoff wird normal per Kraftstoffpumpe aus dem Tank gefördert. Eine Steuerelektronik ermittelt lastabhängig den Wasserbedarf und berechnet die für die Wassermenge nötige



Tensidzugabe. In den Dieselstrom wird über ein durch die Steuerelektronik geregeltes Rückschlagventil die berechnete Tensidmenge in den Dieselstrom gegeben. In einem Mischer wird das Tensid vollständig im Diesel gelöst. In dieses Gemisch wird die benötigte Wassermenge über ein ebenfalls von der Steuerelektronik geregeltes Ventil zugemischt. Anschließend wird das Wasser im Diesel–Tensidgemisch in einem Mischer vollständig solubilisiert, wobei eine Kraftstoffemulsion entsteht. Diese wird durch eine Hochdruckpumpe auf Hochdruck gebracht und in den Commonrail geleitet. Von dieser aus erfolgt die Einspritzung.

7.2.2 On-Injektor–Verfahren

Eine Alternative zum *Krambschen* System stellt das On-Injektor-Verfahren dar. Dieses wurde an der Hochschule Trier — Trier University of Applied Sciences entwickelt und ist schematisch in Abbildung 7.2 dargestellt^[252].

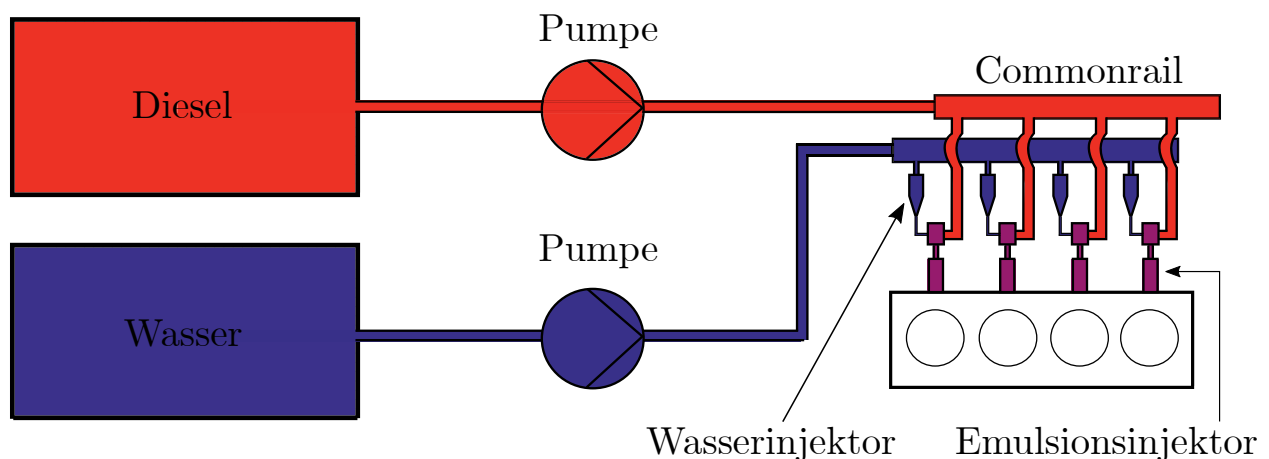


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des On-Injektor–Verfahrens. Das Diesel- als auch das Wassersystem sind baulich von einander getrennt und treffen erst vor dem Injektor aufeinander. Das Dieselsystem entspricht einem kommerziellen Commonrail–System, in dem der Diesel durch eine Hochdruckpumpe auf Hochdruck gebracht und in eine Commonrail geleitet wird. Aus dieser wird der Diesel in eine Mischkammer gebracht. Das Wasser wird ebenfalls mit einer Pumpe unter Hochdruck gesetzt und durch eigene Wasserinjektoren zum Diesel in die Mischkammer gespritzt. Dabei bildet sich eine Emulsion, die mit Hilfe von Emulsionsinjektoren in den Brennraum eingespritzt wird. (Entnommen aus^[253] und modifiziert).

Beim On-Injektor–Verfahren erfolgt die Mischung von Wasser und Diesel erst kurz vor dem Injektor, welcher in den Brennraum einspritzt. Bis vor diesem Injektor sind das Diesel- auch auch das Wassersystem baulich von einander getrennt. Der Diesel wird durch eine Hochdruckpumpe auf Hochdruck gebracht und in eine Commonrail geleitet. Aus dieser wird der Diesel dann in eine Mischkammer gebracht. Das Wasser wird analog zum Diesel ebenfalls mit einer Pumpe unter Hochdruck gesetzt und anschließend mit Hilfe eigener Wasserinjektoren in die Mischkammer zum Diesel gespritzt. Die sich dabei ausbildende Emulsion wird mit den oben erwähnten Emulsionsinjektoren in den Brennraum eingetragen.

Das On-Injektor-Verfahren bietet gegenüber dem *Krambschen* System eine Reihe von Vorteilen. Durch die erst kurz vor dem Injektor stattfindende Mischung von Wasser und Diesel kann das System sehr schnell auf veränderte Lastzustände reagieren, da das Totvolumen relativ klein ist. Zudem kann mit Hilfe der Wassereinjektoren die Wassermenge exakt eingestellt werden, die dem Diesel beigemischt werden soll. Auf diese Weise kann eine lastpunktabhängige Wasserbeimischung erfolgen. Aufgrund der hohen Drücke und Scherkräfte kann das On-Injektor-Verfahren dazu genutzt werden feinstteilige Emulsionen zu erzeugen, wie zum Beispiel Nanoemulsionen. Da gleichzeitig die Reaktionszeit des Systems sehr kurz ist könnten solche Nanoemulsionen lange genug stabil bleiben um eingespritzt zu werden, bevor der Zerfall beginnt.

7.2.3 Verteiler-Einspritzpumpe mit „Wasser-Commonrail“

Eine weitere Möglichkeit der Wasserbeimischung von Wasser zu Diesel basiert auf dem bereits bekannten Konzept der Verteiler-Einspritzpumpe. Eine theoretisch mögliche Umsetzung ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

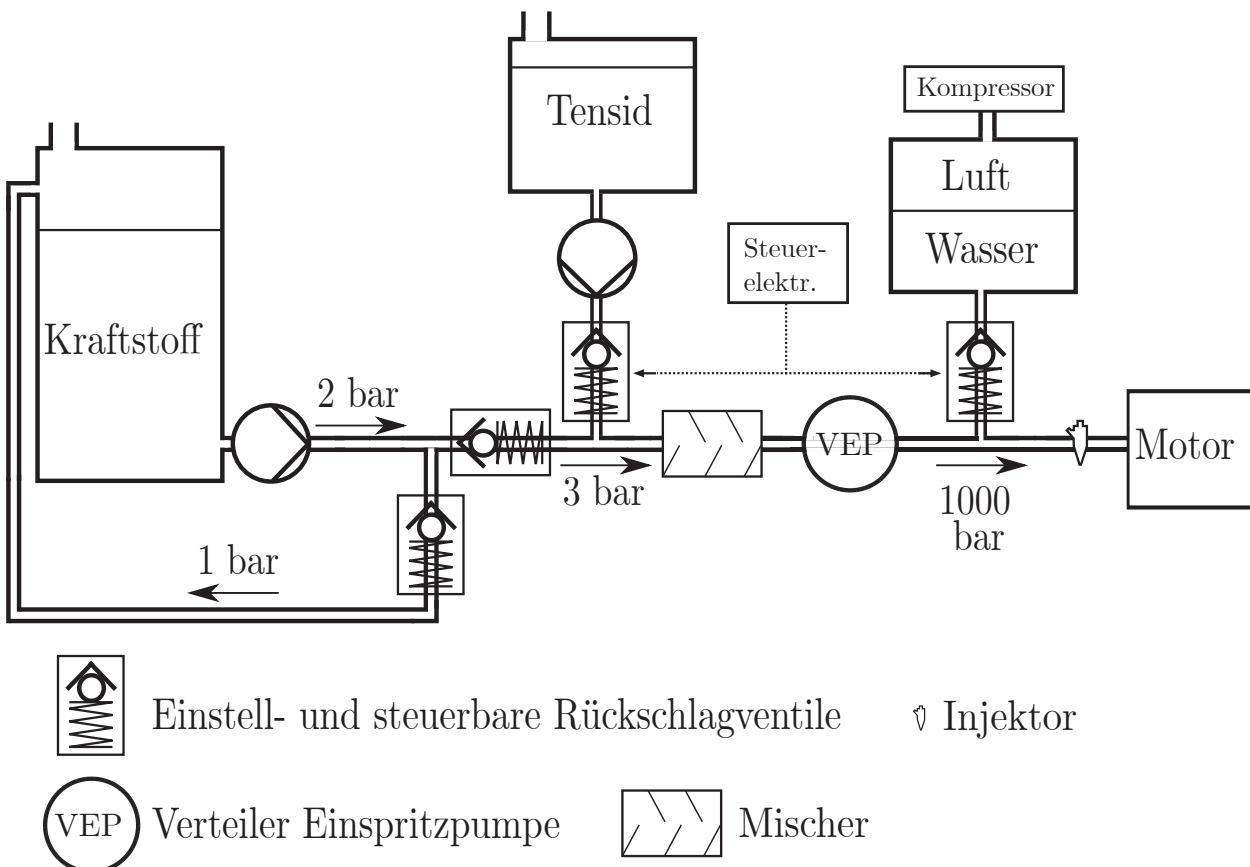


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Wasserbeimischung hinter eine Verteiler Einspritzpumpe. In den Kraftstoffstrom der sich zyklisch öffnenden bzw. schließenden Verteiler-Einspritzpumpe kann auf der Auslassseite durch den beim Schließvorgang entstehenden Druckabfall unter Hochdruck stehendes Wasser zugemischt werden. Der benötigte Wasserdruck wird durch Luftdruck, erzeugt von einem Kompressor, bereitgestellt.



Der Kraftstoff wird, wie bei konventionellen Fahrzeugen auch, aus dem Tank gefördert. In diesen Kraftstoffstrom wird eine über ein Steuergerät bestimmte Menge an Tensid gemischt und anschließend in einem Mischer vollständig gelöst. Dieses Kraftstoff–Tensidgemisch wird in eine Verteiler–Einspritzpumpe geleitet und unter Hochdruck versetzt. Nach dem Schließen der jeweiligen Auslassöffnung wird in den tensidhaltigen Kraftstoffstrom Wasser beigemischt. Hierfür wird der nach dem Schließvorgang einsetzende Druckabfall und die dabei herrschenden hohen Scherkräfte für eine Homogenisierung genutzt. Das Wasser steht beim Beimischungsvorgang ebenfalls unter Hochdruck, wobei der Druck größer ist als der des Kraftstoffstroms. Die nötige Menge an Wasser wird ebenfalls durch die Steuerelektronik bestimmt und die Menge durch ein entsprechend angesteuertes Ventil geregelt. Der benötigte Wasserdruck wird durch Druckluft bereit gestellt, die von einem Kompressor erzeugt wird. Auf diese Weise ist ein konstanter Wasserdruck gewährleistet, was einer „Wasser–Commonrail“ entspricht.

7.2.4 Wasserbereitstellung

Alle Konzepte benötigen einen gewissen Vorrat an Wasser. Dieser muss aufgefüllt werden, um eine durchgehende Nutzung des Emulsionskraftstoffs zu ermöglichen. Das benötigte Wasser muss möglichst rein sein, weswegen sich zwei Möglichkeiten anbieten, den Wassertank eines Fahrzeugs wieder aufzufüllen.

Die eine Option ist, dass das Wasser wie konventioneller Kraftstoff an einer Tankstelle getankt wird. Dies ist praktikabel, ermöglicht die Kontrolle der Wasserqualität und eine Tankstelleninfrastruktur ist ebenfalls vorhanden, die lediglich erweitert werden müsste. Nachteilig an diesem Vorgehen ist, dass ein weiterer Tankvorgang benötigt wird.

Die andere Möglichkeit ist die on–board–(Rück)gewinnung von Wasser. Der Abgasstrom enthält Wasserdampf, aus dem Wasser durch Kondensation gewonnen werden kann. Das im Abgasstrom enthaltene Wasser entsteht als Verbrennungsprodukt oder wurde bereits vor der Verbrennung als Emulsionsbestandteil eingesetzt. Somit ist in der Regel ein genügend großer „Wasservorrat“ im Abgasstrom. Bei der Rückgewinnung aus dem Abgas muss jedoch beachtet werden, dass ein Teil der Verbrennungsprodukte sich im kondensiertem Wasser lösen und dieses Verunreinigen können. Zudem sollte das kondensierte Wasser gekühlt werden, bevor es wieder zur Emulsionsbildung genutzt wird. Die Verringerung der Verbrennungstemperatur basiert zwar größtenteils auf der Verdampfung des Wassers, jedoch ist durch Kühlung des Wassers vor dem Wiedereinsatz der Effekt auf die Verbrennungstemperatur größer, da sich das Wasser vor dem Verdampfen erst wieder erwärmen muss. In Abbildung 7.4 ist ein schematisches Konzept zur Wasserrückgewinnung aus dem Abgasstrom gezeigt. Der aus dem Motor stammende Abgasstrom wird in einem Kondensator gekühlt, bis das Wasser kondensiert. Das verflüssigte Wasser wird aus dem Kondensator abgeleitet, während der restliche Abgasstrom, wie in einem konventionellen Fahrzeug auch, zur Abgasnachbehandlung geleitet und anschließend ausgestoßen wird. Das kondensierte Wasser wird in einem Filtersystem gereinigt und anschließend gekühlt, bevor es in einem Vorratstank geleitet wird.

Grundsätzlich kann die Kondensation auch erst nach der Abgasnachbehandlung erfolgen, da auf diese Weise das Abgas bereits sauberer ist. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, welche Abgasnachbehandlungskonzepte genutzt werden. Eine Einspritzung von Harnstoff in den Abgasstrom zur Stickoxidreduktion kann dazu führen, dass sich im Wasser Harnstoff und Ammoniak ansammeln. Die Verwendung eines Dieselpartikelfilters kann zu einer geringen Kondensationsrate führen, da zur Regeneration des Filter erhöhte Abbrenntemperaturen benötigt werden. Um dies zu kompensieren, wäre ein stärkere Kühlung des Kondensator nötig und zudem auch des kondensierten Wassers.

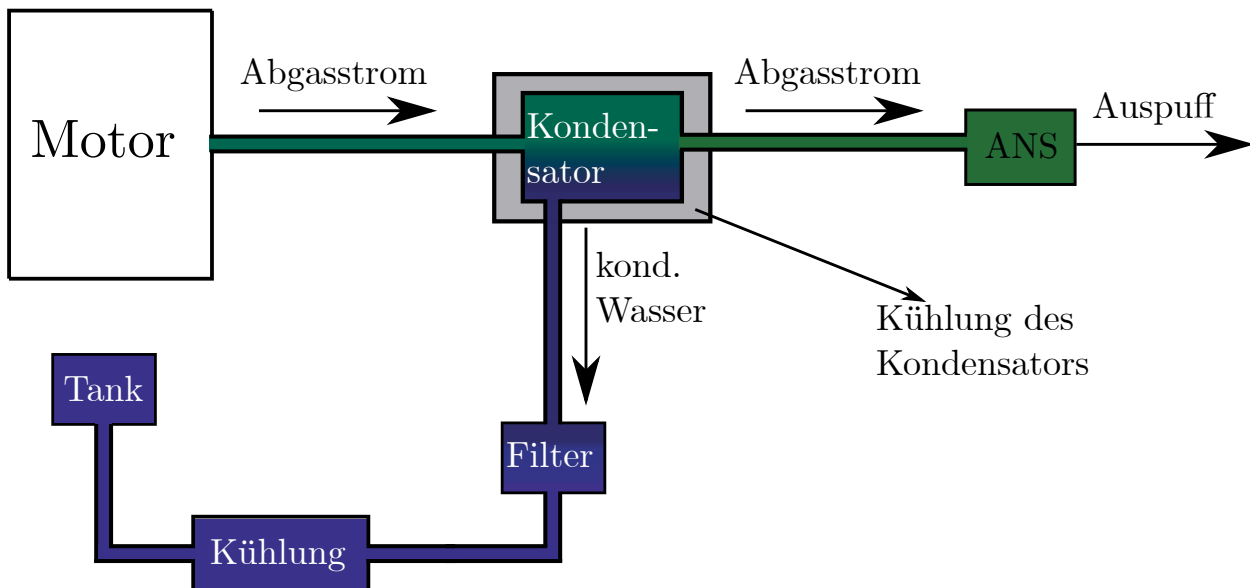


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Wasserrückgewinnung aus dem Abgasstrom. Das im Abgasstrom enthaltene Wasser wird in Kondensator verflüssigt und abgeleitet. Der übrige Abgasstrom wird zur konventionellen Abgasnachbehandlung geleitet und anschließend ausgestoßen. das kondensierte Wasser wird gefiltert, gekühlt und in einen Vorratstank geleitet.

7.3 Anwendungsbereiche

Die Anwendung von Wasser zur Reduktion von Schadstoffemissionen kann sowohl bei Neufahrzeugen genutzt werden, als auch nachgerüstet bei Bestandsfahrzeugen. Bei Neufahrzeugen kann die benötigte Technik bereits ab Werk von Seiten der Hersteller eingebaut werden, um strenge Abgasvorschriften wie z.B. die aktuellen oder zukünftige Euronormen einzuhalten. Der Vorteil beim Einbau seitens der Hersteller liegt bei einem schlüssigen Gesamtkonzept, welches an die Anforderungen des Motors angepasst ist. Bei Bestandsfahrzeugen bietet die Nachrüstung potentiell die Möglichkeit die Emissionswerte soweit zu reduzieren, so dass die Grenzwerte zur Einhaltung einer strengeren Euronormen als von Werk aus erreicht werden und damit eine Nutzung des Fahrzeugs in Umweltzonen möglich ist. Von einer solchen Umrüstung können Fahrzeuge insbesondere dann profitieren, wenn für diese keine oder nur unzureichende konventionellen Nachrüstmöglichkeiten bestehen.



Ein weitere Anwendungsmöglichkeit liegt im Bereich von Schiffsmotoren. Diese Motoren arbeiten zwar ebenfalls nach dem Dieselprinzip, unterscheiden sich dennoch in einigen Aspekten von Dieselmotoren für Autos. Schiffsmotoren nutzen keinen konventionellen Diesel, sondern je nach Einsatzgebiet Marinediesel oder andere Kraftstoffe. Der Marinediesel ist dem „normalen“ Diesel noch am ähnlichsten, während die anderen genutzten Kraftstoffe sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vom Fahrzeugdiesel unterscheiden. Dies ist vor allem auf die unterschiedliche Zusammensetzung zurück zu führen, da die Kraftstoffe für Schiffsmotoren deutlich langkettigere Aliphate enthalten. Zudem laufen Schiffsmotoren bei einer nahezu gleichbleibenden Last immer mit gleicher Leistung, können also als quasistationärer Motor angesehen werden. Dies vereinfacht die Anwendungskonzepte für eine Wasserbeimischung erheblich, da effektiv nur für einen oder zumindest nur für wenige definierte Betriebszustände der Tensid- und Wassereinsatz festgelegt werden müssen.

Entsprechend dem quasistationären Betrieb eines Schiffsdiesels kann die Wasserbeimischung auch in stationär betriebenen Motoren genutzt werden, wie z.B. in Blockheizkraftwerken. Durch den tatsächlichen stationären Betrieb wird die Anwendung noch einmal vereinfacht.

Im Bereich der wasserhaltigen Kraftstoffe wurde bereits viel erforscht und einiges an Fortschritten hin zu einer kommerziellen Anwendung erreicht. Dennoch sind bisher keine flächendeckenden kommerziellen Konzepte erhältlich. Mit zukünftig steigenden Anforderungen und Auflagen an sauberere Verbrennungen kann jedoch die Wasserbeimischung stärker in den Fokus rücken, um entsprechende Vorgaben einzuhalten.



8 Ausblick – Nanoemulsionen als Treibstoff der Zukunft

Im Zuge dieser Arbeit konnten Fortschritte erreicht werden, die das Verständnis von Kraftstoffemulsionen erweitert haben und die über die wissenschaftliche hinaus zu einer realen Anwendung führen können. Hierbei sind insbesondere die Verringerung der Komponentenanzahl auf ein möglichstes Minimum und die Auswahl der Tenside und das Absenken des Tensidgehalts durch den Einsatz von von Bedeutung. Außerdem ist eine dynamische on-board-Erzeugung geeigneter als fertige Mikroemulsion, da der Wasseranteil lastpunktabhängig eingestellt werden muss. Aus der Verwendung des on-board Mischungssystems ließ sich erkennen, dass die Verwendung eines eigenen Emulsionskreislaufs zwar realistisch ist, jedoch aufgrund des leitungsbedingten Totvolumens das System nicht schnell genug auf Laständerungen reagieren kann.

Darauf aufbauend sollten die Tenside weiter optimiert werden, um die Effizienz zu erhöhen und für den gewünschten Temperaturbereich einzustellen, wobei hier ebenfalls die Zusammensetzung, die physikalischen Eigenschaften und eine katalysatorfreie Herstellung beachten werden sollten. Die Bildung der Nanoemulsion sollte weiter untersucht werden, um die Bildung und Stabilität zu verbessern. Die optimale Wassermenge für jeden Lastzustand sollte ermittelt werden, um einen maximalen positiven Einfluss des Wassers zu gewährleisten. Hierbei muss parallel für die Verbrennung berücksichtigt werden, dass Wasser keinen Heizwert hat. Die Mischung von Wasser mit Kraftstoff sollte so kurz wie möglich vor der Einspritzung erfolgen, um eine möglichst kurz Reaktionszeit zu gewährleisten.

In Bezug auf eine Anwendung müssen neben den oben genannten Aspekten noch die on-board Rückgewinnung des eingesetzten Wassers gelöst werden. Eine probate Methode kann die Kondensation des Wasserdampfs im Abgas sein. Zudem sollte die Wasserbeimischung in Kombination mit der Abgasrückführung betrachtet werden. Mit beiden Methoden kann die Bildung von NO_x und Ruß beeinflusst werden, so dass die Kombination beider Methoden ein optimales Ergebnis bewirken könnte. Ein weiterer Aspekt ist die Frage nach einem dynamischen Tensidgehalt. In dieser Arbeit wurde ein konstanter Gehalt im Kraftstoff vorgelegt, der durch die Beimischung des Wassers verändert wurde. Ein Drei-Wege-System für Kraftstoff, Wasser und Tensid würde eine maximale Flexibilität erlauben.



Anhang A

REM- und TEM-Aufnahmen

REM-Aufnahmen

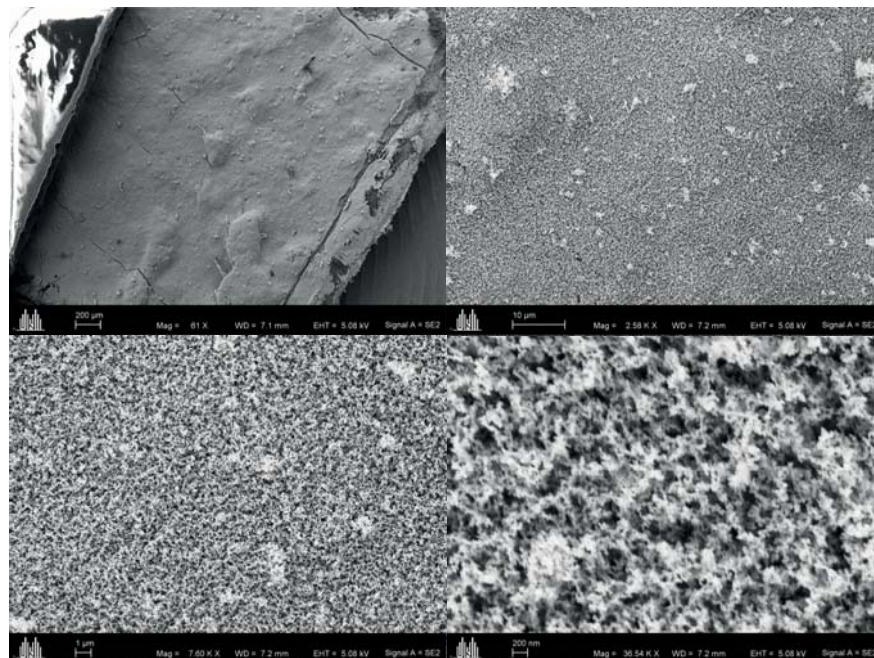


Abbildung A.1: REM-Aufnahmen des Partikelfilters der ersten Messung mit SMO bei verschiedenen Vergrößerungen.

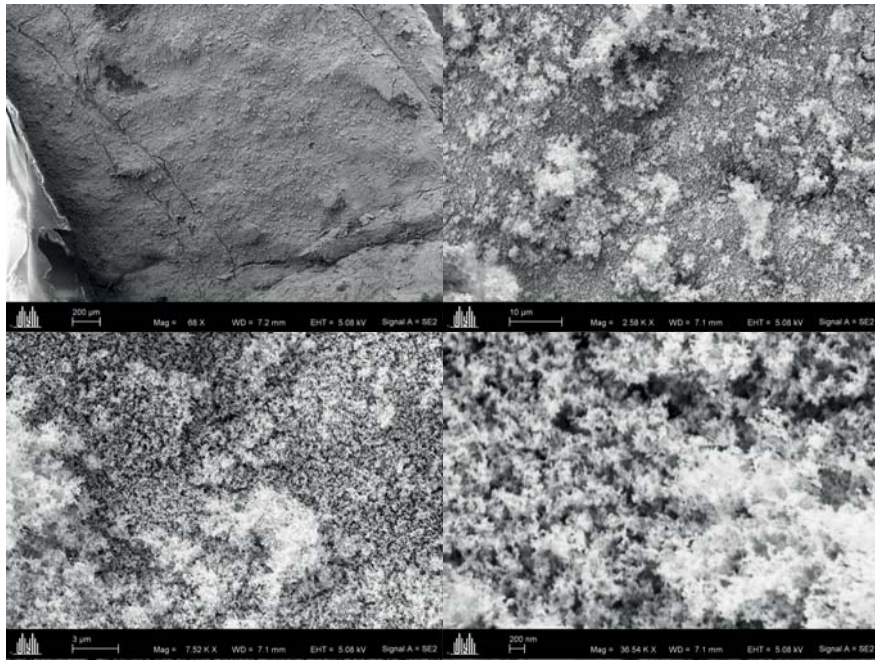


Abbildung A.2: REM-Aufnahmen des Partikelfilters der ersten Messung mit Marlox RT64[®] bei verschiedenen Vergrößerungen.

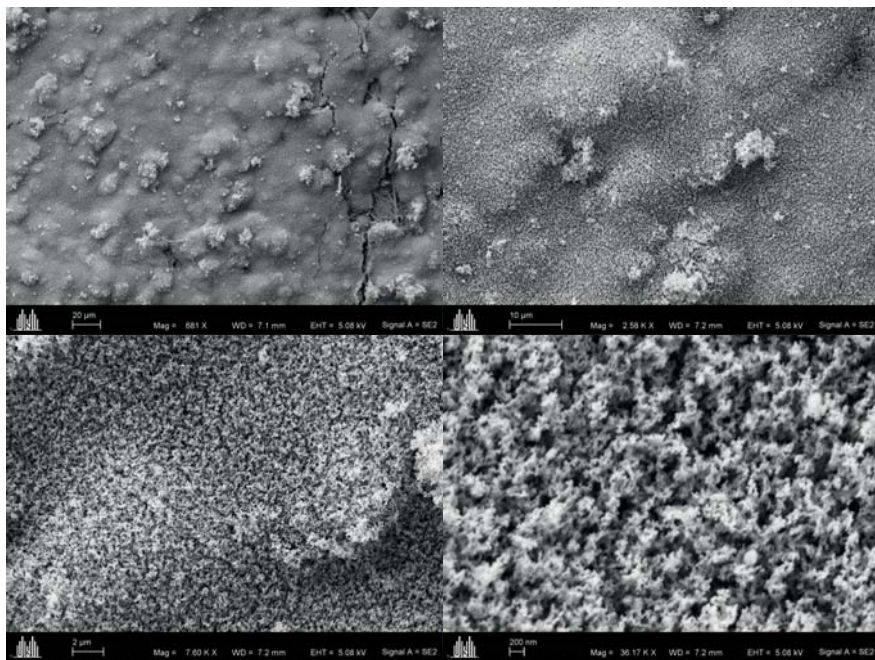


Abbildung A.3: REM-Aufnahmen des Partikelfilters der ersten Messung mit Diesel und Wasser ohne Tensideinsatz bei verschiedenen Vergrößerungen.

TEM–Aufnahmen

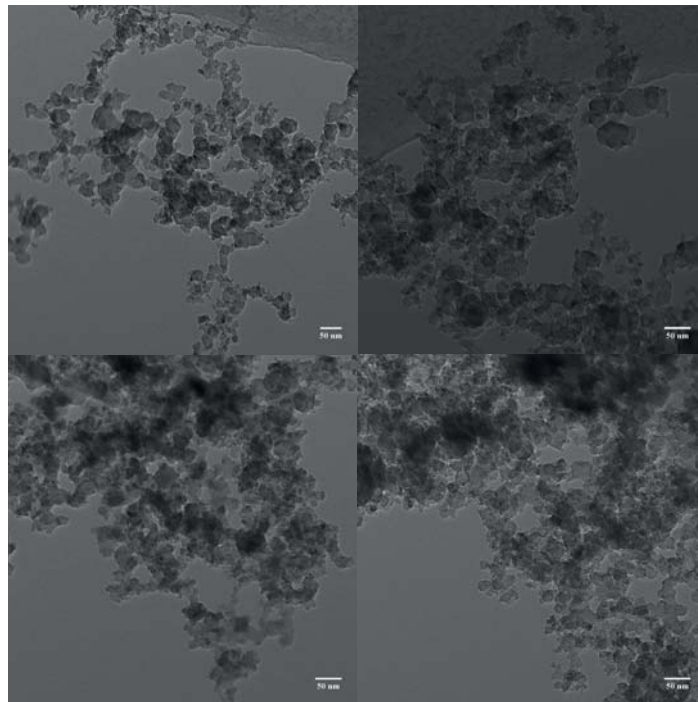


Abbildung A.4: TEM–Aufnahmen der Partikelfilter der ersten Messreihe. Von links oben nach rechts unten sind die Aufnahmen von Diesel, SMO, Marlox RT64[®] und der Messung ohne Tensideinsatz gezeigt.

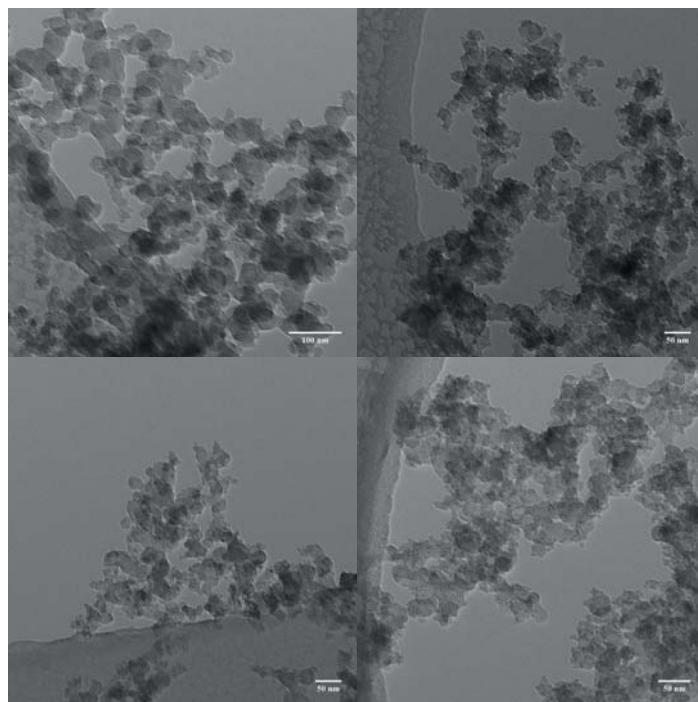


Abbildung A.5: TEM–Aufnahmen der Partikelfilter der zweiten Messreihe. Von links oben nach rechts unten sind die Aufnahmen von Diesel, SMO, Marlox RT64[®] und der Messung ohne Tensideinsatz gezeigt.




Anhang B

Messprotokolle

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						TÜV
Testbegleitdaten						
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	19-04-2016	
Auftrags-Nr.:	16041903			Testende:	12:09:35	
Versuchs-Nr.:	UNI Köln			Fahrer:	Weißmann	
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch	
Anmerkungen:	Basismessung Diesel					
Fahrzeugdaten						
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003	
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199496	
Fahrz.-Ident-Nr.:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16	
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3	
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik	
P[kW] / n[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:		
Rolldaten						
Schwungmasse:	1.700.00					
Fahrwiderstand:	F0[N]	222.000				
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890				
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640				
Umgebungsdaten						
Temperatur	[°C]	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
		24.1	24.59	25.30	25.05	
Luftdruck	[hPa]	1,023.0	1,022.95	1,022.95	1,022.95	
Relative Luftfeuchte	[%]	44.1	46.58	42.41	38.31	
Absolute Luftfeuchte	[gH2O/kgAir]	8.12	8.87	8.42	7.48	
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.922	0.94	0.93	0.90	
Testdaten						
Verdünnungsfaktor		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
		29.67	20.23	17.33	10.57	
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	104.58	75.86	79.96	56.25	316.64
Wegstrecke	[km]	3.092	4.734	7.161	8.216	23.203
Vep	[m ³]	0.1882	0.1383	0.1452	0.1028	0.57
Konzentration im Abgas						
CO	[ppm]	3.06	2.22	2.46	3.50	
HC	[ppmC3]	2.51	2.10	1.78	1.86	
NOx	[ppm]	13.64	20.30	23.42	47.08	
CH4	[ppmC]	1.70	1.65	1.62	1.48	
CO2	[%]	0.454	0.666	0.778	1.276	
Partikel (Filterbelastung)	[mg]					3.116
Konzentration in Umgebungsluft						
CO	[ppm]	0.98	0.97	1.23	1.06	
HC	[ppmC3]	1.33	1.26	1.14	1.07	
NOx	[ppm]	0.06	0.01	0.04	0.05	
CH4	[ppmC]	1.50	1.49	1.50	1.50	
CO2	[%]	0.044	0.042	0.041	0.041	
Massenemission						
CO	[g]	0.28	0.12	0.13	0.18	0.71
HC	[g]	0.24	0.13	0.10	0.09	0.56
NOx	[g]	2.68	2.97	3.56	4.90	14.12
CH4	[g]	0.02	0.01	0.01	0.00	0.05
CO2	[g]	845.3	933.7	1,161.79	1,369.14	4,309.9
Partikel	[g]					1,734.62
Kraftstoffverbrauch / CO2-Emissionen						
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	kombiniert
		10.38	7.48	6.16	6.32	7.05
CO2-Emissionen	[g/km]	273.4	197.2	162.2	166.64	185.7
Massenemission / Strecke						
CO	[mg/km]	89.49	26.10	18.16	21.75	30.56
HC	[mg/km]	77.37	26.86	14.62	11.35	24.32
CH4	[mg/km]	5.95	2.63	1.68	0.59	2.06
NOx	[mg/km]	867.51	628.22	497.67	596.70	608.65
Partikel	[mg/km]					74.03
PN	[#/km]					


FB-055 Rev.4

Abbildung B.1: Messprotokoll der ersten Dieselmessung am 19.04.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TÜV Rheinland Group</small>
Testbegleitdaten						
Testart:	WLTC_GTR	ECEEU5C_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	19-04-2016	
Auftrags-Nr:				Testende	13:08.30	
Versuchs-Nr:	16041904			Fahrer:	Weißmann	
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch	
Anmerkungen:	Diesel + 2% SMO / Mischelekt. ausfall (überhitzt)					
Fahrzeugdaten						
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003	
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199496	
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16	
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3	
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik	
P[kW] / n[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:		
Rolldaten						
Schwungmasse:	1,700.00					
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000				
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890				
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640				
Umgebungsdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Temperatur	[°C]	23.4	24.98	26.13	25.37	
Luftdruck	[hPa]	1,023.4	1,023.14	1,023.34	1,023.24	
Relative Luftfeuchte	[%]	53.9	40.97	36.77	35.96	
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	9.57	7.97	7.65	7.15	
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.964	0.92	0.91	0.90	
Testdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Verdünnungsfaktor		29.11	19.92	17.22	10.57	
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	102.54	74.40	78.47	55.20	
Wegstrecke	[km]	3.072	4.739	7.152	8.219	
Vep	[m ³]	0.1883	0.1384	0.1454	0.1029	
Konzentration im Abgas						
CO	[ppm]	2.18	2.40	2.46	3.56	
HC	[ppmC3]	2.12	2.34	1.91	2.09	
NOx	[ppm]	18.08	22.94	24.20	44.95	
CH4	[ppmC]	2.42	2.41	2.41	2.31	
CO2	[%]	0.463	0.677	0.783	1.276	
Partikel (Filterbelastung)	[mg]				2.100	
Konzentration in Umgebungsluft						
CO	[ppm]	0.97	1.06	1.12	1.17	
HC	[ppmC3]	1.38	1.52	1.25	1.16	
NOx	[ppm]	0.10	0.06	0.11	0.12	
CH4	[ppmC]	2.18	2.21	2.21	2.24	
CO2	[%]	0.042	0.042	0.040	0.041	
Massenemission						
CO	[g]	0.16	0.13	0.14	0.17	
HC	[g]	0.15	0.13	0.11	0.11	
NOx	[g]	3.64	3.20	3.52	4.54	
CH4	[g]	0.02	0.02	0.02	0.01	
CO2	[g]	850.7	931.0	1,148.64	1,343.48	
Partikel	[g]				1,145.56	
Kraftstoffverbrauch / CO2-Emissionen						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	10.51	7.46	6.09	6.20	
CO2-Emissionen	[g/km]	276.9	196.5	160.6	163.46	
Massenemission / Strecke						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
CO	[mg/km]	51.93	27.46	19.23	21.00	
HC	[mg/km]	49.34	26.39	14.84	13.07	
CH4	[mg/km]	7.44	3.46	2.53	1.37	
NOx	[mg/km]	1,186.43	675.54	492.67	552.68	
Partikel	[mg/km]				48.93	
PN	[#/km]					

FB-055 Rev.4

Abbildung B.2: Messprotokoll der ersten Messung Diesel mit 2% SMO am 19.04.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15							 <small>TÜV RHEINLAND GROUP</small>		
Testbegleitdaten									
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	19-04-2016				
Auftrags-Nr:				Testende	14:11.28				
Versuchs-Nr:	16041905				Fahrer:	Weißmann			
Auftraggeber:	UNI Köln				Messtechniker:	Harsch			
Anmerkungen:	Diesel + 2% RT64								
Fahrzeugdaten									
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003				
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199444				
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16				
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3				
Hubraum [cm ³]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik				
P[kW] / η[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:					
Rollendaten									
Schwungmasse:	1,700.00								
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000							
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890							
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640							
Umgebungsdaten									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4				
Temperatur	[°C]	23.5	25.37	25.64	25.25				
Luftdruck	[hPa]	1,023.4	1,022.95	1,022.85	1,023.14				
Relative Luftfeuchte	[%]	50.7	41.77	35.86	38.40				
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	9.07	8.32	7.25	7.59				
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.949	0.93	0.90	0.91				
Testdaten									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4				
Verdünnungsfaktor		27.75	20.00	17.25	10.52				
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	102.22	74.67	78.23	55.02		310.14		
Wegstrecke	[km]	3.074	4.720	7.136	8.210		23.140		
Vep	[m ³]	0.1885	0.1385	0.1456	0.1031		0.58		
Konzentration im Abgas									
CO	[ppm]	5.92	4.21	3.45	5.40				
HC	[ppmC ₃]	3.21	2.74	2.43	3.11				
NOx	[ppm]	9.89	16.93	18.34	41.69				
CH ₄	[ppmC]	2.77	2.66	2.73	2.83				
CO ₂	[%]	0.485	0.674	0.782	1.282				
Partikel (Filterbelastung)	[mg]							1.268	
Konzentration in Umgebungsluft									
CO	[ppm]	1.17	2.99	2.29	2.41				
HC	[ppmC ₃]	1.52	1.66	1.41	1.44				
NOx	[ppm]	0.00	0.02	0.05	0.05				
CH ₄	[ppmC]	2.26	2.35	2.34	2.35				
CO ₂	[%]	0.043	0.042	0.041	0.044				
Massenemission									
CO	[g]	0.61	0.13	0.13	0.22		1.09		
HC	[g]	0.33	0.16	0.16	0.19		0.84		
NOx	[g]	1.97	2.40	2.63	4.26		11.26		
CH ₄	[g]	0.04	0.02	0.03	0.03		0.12		
CO ₂	[g]	890.5	929.0	1,140.85	1,342.34		4,302.7		
Partikel	[g]							689.06	
Kraftstoffverbrauch / CO₂-Emissionen									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		kombiniert		
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	11.01	7.47	6.07	6.21		7.06		
CO ₂ -Emissionen	[g/km]	289.7	196.8	159.9	163.50		185.9		
Massenemission / Strecke									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4				
CO	[mg/km]	199.15	27.16	17.62	26.97		47.00		
HC	[mg/km]	108.39	34.53	22.47	22.58		36.38		
CH ₄	[mg/km]	14.17	4.86	4.14	3.37		5.35		
NOx	[mg/km]	639.52	508.67	369.06	518.77		486.58		
Partikel	[mg/km]							29.52	
PN	[#/km]								


FB-055 Rev.4

Abbildung B.3: Messprotokoll der ersten Messung Diesel mit 2% RT64 am 19.04.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TÜV Rheinland Group</small>
Testbegleitdaten						
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	19-04-2016	
Auftrags-Nr:				Testende	15:11:55	
Versuchs-Nr:	16041906			Fahrer:	Weißmann	
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch	
Anmerkungen:	Diesel + Wasser / Mischelekt. ausfall in Ph3					
Fahrzeugdaten						
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003	
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199467	
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16	
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3	
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik	
P[kW] / n[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:		
Rollendaten						
Schwungmasse:	1,700.00					
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000				
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890				
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640				
Umgebungsdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Temperatur	[°C]	23.7	24.90	25.59	25.71	
Luftdruck	[hPa]	1,023.1	1,022.95	1,022.75	1,023.24	
Relative Luftfeuchte	[%]	39.1	35.84	33.37	35.18	
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	7.01	6.93	6.72	7.14	
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.892	0.89	0.88	0.89	
Testdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Verdünnungsfaktor		28.07	16.05	17.09	10.46	
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	102.22	74.28	77.67	54.77	
Wegstrecke	[km]	3.082	4.741	7.151	8.225	
Vep	[m3]	0.1885	0.1385	0.1457	0.1030	
Konzentration im Abgas						
CO	[ppm]	27.07	31.89	3.05	4.12	
HC	[ppmC3]	8.64	7.24	3.63	3.10	
NOx	[ppm]	8.38	31.26	20.82	45.07	
CH4	[ppmC]	2.33	2.85	2.02	1.76	
CO2	[%]	0.476	0.836	0.789	1.289	
Partikel (Filterbelastung)	[mg]				1.441	
Konzentration in Umgebungsluft						
CO	[ppm]	0.88	0.87	1.21	1.13	
HC	[ppmC3]	1.32	1.23	1.17	1.11	
NOx	[ppm]	0.07	0.08	0.01	0.00	
CH4	[ppmC]	1.52	1.53	1.54	1.57	
CO2	[%]	0.041	0.040	0.040	0.041	
Massenemission						
CO	[g]	3.35	2.88	0.19	0.21	
HC	[g]	1.41	0.84	0.37	0.21	
NOx	[g]	1.55	4.22	2.93	4.53	
CH4	[g]	0.06	0.07	0.03	0.01	
CO2	[g]	876.3	1,164.0	1,145.19	1,346.74	
Partikel	[g]				782.91	
Kraftstoffverbrauch / CO2-Emissionen						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	kombiniert
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	10.90	9.37	6.08	6.21	7.44
CO2-Emissionen	[g/km]	284.3	245.5	160.1	163.74	195.4
Massenemission / Strecke						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
CO	[mg/km]	1,087.45	608.47	26.02	25.85	286.00
HC	[mg/km]	455.90	178.10	51.30	26.05	122.01
CH4	[mg/km]	20.42	15.81	4.43	1.65	7.89
NOx	[mg/km]	503.81	890.72	409.51	550.52	570.37
Partikel	[mg/km]					35.46
PN	[#/km]					

FB-055 Rev.4

 Abbildung B.4: Messprotokoll der ersten Dieselmessung ohne Tensid mit Wasser (*Krambsches System*) am 19.04.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15							 <small>TÜV RHEINLAND GROUP</small>		
Testbegleitdaten									
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-04-2016				
Auftrags-Nr:				Testende	9:43.24				
Versuchs-Nr:	16042004			Fahrer:	Harsch				
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Weißmann				
Anmerkungen:	Diesel								
Fahrzeugdaten									
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003				
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199653				
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16				
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3				
Hubraum [cm ³]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik				
P[kW] / η [1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:					
Rollendaten									
Schwungmasse:	1,700.00								
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000							
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890							
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640							
Umgebungsdaten									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4				
Temperatur	[°C]	23.4	24.69	25.03	25.30				
Luftdruck	[hPa]	1,027.3	1,026.86	1,027.05	1,026.95				
Relative Luftfeuchte	[%]	47.7	42.97	43.95	41.09				
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	8.43	8.19	8.55	8.12				
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.930	0.92	0.93	0.92				
Testdaten									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4				
Verdünnungsfaktor		28.12	19.43	16.91	10.27				
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	103.05	74.79	78.85	55.44		312.13		
Wegstrecke	[km]	3.086	4.751	7.155	8.234		23.226		
Vep	[m ³]	0.2194	0.1383	0.1452	0.1027		0.61		
Konzentration im Abgas									
CO	[ppm]	4.92	2.54	2.52	4.01				
HC	[ppmC ₃]	2.67	2.34	1.97	2.15				
NOx	[ppm]	10.67	19.06	23.12	46.15				
CH ₄	[ppmC]	2.48	2.40	2.38	2.23				
CO ₂	[%]	0.479	0.694	0.797	1.314				
Partikel (Filterbelastung)	[mg]						3.671		
Konzentration in Umgebungsluft									
CO	[ppm]	1.00	1.22	1.37	1.33				
HC	[ppmC ₃]	1.35	1.32	1.19	1.15				
NOx	[ppm]	0.11	0.09	0.10	0.02				
CH ₄	[ppmC]	2.21	2.21	2.22	2.22				
CO ₂	[%]	0.044	0.044	0.043	0.043				
Massenemission									
CO	[g]	0.51	0.13	0.12	0.19		0.95		
HC	[g]	0.26	0.15	0.12	0.11		0.65		
NOx	[g]	2.08	2.69	3.48	4.83		13.07		
CH ₄	[g]	0.03	0.02	0.02	0.01		0.07		
CO ₂	[g]	882.1	958.2	1,172.67	1,388.33		4,401.3		
Partikel	[g]						1,728.02		
Kraftstoffverbrauch / CO₂-Emissionen									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		kombiniert		
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	10.86	7.65	6.22	6.40		7.19		
CO ₂ -Emissionen	[g/km]	285.8	201.7	163.9	168.61		189.5		
Massenemission / Strecke									
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4				
CO	[mg/km]	164.75	27.30	16.92	23.66		41.07		
HC	[mg/km]	85.54	31.71	17.46	13.90		28.16		
CH ₄	[mg/km]	8.42	3.40	2.30	1.11		2.92		
NOx	[mg/km]	672.49	565.65	485.88	586.79		562.77		
Partikel	[mg/km]						81.46		
PN	[#/km]								

FB-055 Rev.4

Abbildung B.5: Messprotokoll der zweiten Dieselmessung am 19.04.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TÜV Rheinland Group</small>
Testbegleitdaten						
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-04-2016	
Auftrags-Nr:				Testende	10:39:13	
Versuchs-Nr:	16042005			Fahrer:	Harsch	
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Weißmann	
Anmerkungen:	Diesel +2% SMO					
Fahrzeugdaten						
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003	
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199677	
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16	
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3	
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik	
P[kW] / n[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:		
Rolldaten						
Schwungmasse:	1,700.00					
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000				
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890				
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640				
Umgebungsdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Temperatur	[°C]	23.2	25.42	25.54	24.78	
Luftdruck	[hPa]	1,027.4	1,027.05	1,026.86	1,027.15	
Relative Luftfeuchte	[%]	43.8	43.38	41.48	40.36	
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	7.62	8.64	8.32	7.73	
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.908	0.94	0.93	0.91	
Testdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Verdünnungsfaktor		28.12	19.66	16.80	10.26	
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	102.83	75.17	78.65	55.25	
Wegstrecke	[km]	3.069	4.728	7.157	8.220	
Vep	[m ³]	0.1885	0.1387	0.1455	0.1032	
					311.89	
					23.174	
					0.58	
Konzentration im Abgas						
CO	[ppm]	4.35	2.63	2.58	4.15	
HC	[ppmC3]	2.49	2.25	2.09	2.60	
NOx	[ppm]	9.93	19.33	20.28	42.58	
CH4	[ppmC]	2.60	2.53	2.60	2.56	
CO2	[%]	0.479	0.686	0.803	1.315	
Partikel (Filterbelastung)	[mg]				1.455	
Konzentration in Umgebungsluft						
CO	[ppm]	1.19	1.42	1.17	1.26	
HC	[ppmC3]	1.22	1.20	1.09	1.15	
NOx	[ppm]	0.05	0.01	0.08	0.09	
CH4	[ppmC]	2.22	2.24	2.26	2.30	
CO2	[%]	0.046	0.045	0.043	0.045	
Massenemission						
CO	[g]	0.41	0.12	0.15	0.21	
HC	[g]	0.25	0.16	0.16	0.16	
NOx	[g]	1.89	2.79	3.02	4.38	
CH4	[g]	0.03	0.02	0.03	0.02	
CO2	[g]	877.2	949.0	1,177.94	1,382.15	
Partikel	[g]				4,386.3	
					795.20	
Kraftstoffverbrauch / CO2-Emissionen						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	10.86	7.62	6.25	6.38	
CO2-Emissionen	[g/km]	285.8	200.7	164.6	168.14	
					kombiniert	
					7.18	
					189.3	
Massenemission / Strecke						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
CO	[mg/km]	133.97	25.51	20.31	25.28	
HC	[mg/km]	82.04	33.15	21.87	19.65	
CH4	[mg/km]	10.96	4.59	3.73	2.36	
NOx	[mg/km]	616.21	589.68	421.92	533.29	
Partikel	[mg/km]					
PN	[#/km]					
					38.19	
					31.35	
					4.38	
					521.38	
					34.00	

FB-055 Rev.4

Abbildung B.6: Messprotokoll der zweiten Messung Diesel mit 2% SMO am 19.04.2016.



Abgasmessung WLTC nach GTR 15							
Testbegleitdaten							
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-04-2016		
Auftrags-Nr:				Testende	11:47:37		
Versuchs-Nr:	16042007			Fahrer:	Weißmann		
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch		
Anmerkungen:	Diesel +2% RT64						
Fahrzeugdaten							
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003		
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199701		
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16		
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3		
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik		
P[kW] / η[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:			
Rollendaten							
Schwungmasse:	1,700.00						
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000					
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890					
	F2[N/(km/h)²]	0.03640					
Umgebungsdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Temperatur	[°C]	24.5	25.37	24.49	26.13		
Luftdruck	[hPa]	1,027.8	1,027.44	1,027.05	1,027.25		
Relative Luftfeuchte	[%]	38.5	43.14	44.48	38.16		
Absolute Luftfeuchte	[gH2O/kgAir]	7.22	8.56	8.38	7.92		
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.897	0.93	0.93	0.92		
Testdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Verdünnungsfaktor		27.45	15.36	15.12	10.15		
CVS Volumen bei 0°C	[m³]	102.80	74.62	77.87	54.98		
Wegstrecke	[km]	3.090	4.726	7.171	8.237		
Vep	[m3]	0.1885	0.1385	0.1454	0.1032		
Konzentration im Abgas							
CO	[ppm]	20.75	25.95	8.47	4.15		
HC	[ppmC3]	6.62	7.07	4.91	3.40		
NOx	[ppm]	8.05	35.78	24.38	40.97		
CH4	[ppmC]	2.41	3.09	2.60	2.28		
CO2	[%]	0.488	0.874	0.890	1.328		
Partikel (Filterbelastung)	[mg]				1.288		
Konzentration in Umgebungsluft							
CO	[ppm]	1.14	1.17	1.33	1.43		
HC	[ppmC3]	1.40	1.22	1.22	1.13		
NOx	[ppm]	0.03	0.03	0.06	0.06		
CH4	[ppmC]	1.72	1.74	1.74	1.76		
CO2	[%]	0.048	0.043	0.045	0.043		
Massenemission							
CO	[g]	2.52	2.32	0.70	0.20		
HC	[g]	1.01	0.83	0.55	0.24		
NOx	[g]	1.52	5.11	3.61	4.22		
CH4	[g]	0.06	0.08	0.05	0.03		
CO2	[g]	892.0	1,222.2	1,297.92	1,392.41		
Partikel	[g]				4,804.6		
					703.59		
Kraftstoffverbrauch / CO2-Emissionen							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	kombiniert	
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	11.04	9.86	6.88	6.42	7.87	
CO2-Emissionen	[g/km]	288.7	258.6	181.0	169.04	206.9	
Massenemission / Strecke							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
CO	[mg/km]	817.14	490.59	98.07	23.93	247.32	
HC	[mg/km]	327.68	174.66	76.35	29.67	113.24	
CH4	[mg/km]	17.96	16.57	7.54	3.30	9.26	
NOx	[mg/km]	491.02	1,080.76	502.94	512.74	622.42	
Partikel	[mg/km]					29.89	
PN	[#/km]						


FB-055 Rev.4

Abbildung B.7: Messprotokoll der zweiten Messung Diesel mit 2% RT64 am 19.04.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TÜV Rheinland Group</small>
Testbegleitdaten						
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-04-2016	
Auftrags-Nr:				Testende	12:53:53	
Versuchs-Nr:	16042008			Fahrer:	Weißmann	
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch	
Anmerkungen:	Diesel + Wasser					
Fahrzeugdaten						
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003	
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	199724	
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16	
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3	
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik	
P[kW] / n[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:		
Rolldaten						
Schwungmasse:	1,700.00					
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000				
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890				
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640				
Umgebungsdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Temperatur	[°C]	23.7	25.22	26.49	24.47	
Luftdruck	[hPa]	1,027.5	1,027.05	1,027.05	1,027.05	
Relative Luftfeuchte	[%]	43.6	41.21	37.62	40.41	
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	7.82	8.10	7.97	7.59	
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.913	0.92	0.92	0.91	
Testdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Verdünnungsfaktor		27.60	19.33	16.61	10.26	
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	102.51	74.99	78.35	55.20	
Wegstrecke	[km]	3.062	4.733	7.169	8.233	
Vep	[m ³]	0.1886	0.1385	0.1456	0.1032	
					311.06	
					23.197	
					0.58	
Konzentration im Abgas						
CO	[ppm]	31.17	3.02	2.49	4.53	
HC	[ppmC3]	13.27	5.10	3.92	4.22	
NOx	[ppm]	7.16	14.50	17.77	37.45	
CH4	[ppmC]	2.36	2.01	2.02	2.12	
CO2	[%]	0.482	0.697	0.811	1.315	
Partikel (Filterbelastung)	[mg]				1.072	
Konzentration in Umgebungsluft						
CO	[ppm]	1.31	0.89	0.77	0.75	
HC	[ppmC3]	1.61	1.63	1.41	1.38	
NOx	[ppm]	0.03	0.08	0.01	0.01	
CH4	[ppmC]	1.59	1.59	1.60	1.60	
CO2	[%]	0.044	0.045	0.042	0.043	
Massenemission						
CO	[g]	3.83	0.20	0.17	0.27	
HC	[g]	2.24	0.50	0.38	0.31	
NOx	[g]	1.37	2.04	2.62	3.84	
CH4	[g]	0.06	0.03	0.03	0.03	
CO2	[g]	884.6	964.0	1,187.84	1,383.64	
Partikel	[g]				4,420.1	
					583.62	
Kraftstoffverbrauch / CO2-Emissionen						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	kombiniert
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	11.12	7.74	6.29	6.38	7.26
CO2-Emissionen	[g/km]	288.9	203.7	165.7	168.06	190.5
Massenemission / Strecke						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
CO	[mg/km]	1,251.19	43.08	24.10	32.29	192.85
HC	[mg/km]	731.83	105.29	53.01	37.31	147.71
CH4	[mg/km]	19.69	5.64	4.01	3.23	6.13
NOx	[mg/km]	446.64	431.41	365.04	466.78	425.47
Partikel	[mg/km]					24.96
PN	[#/km]					

FB-055 Rev.4

Abbildung B.8: Messprotokoll der zweiten Dieselmessung ohne Tensid mit Wasser (Krambsches System) am 19.04.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TÜV RHEINLAND GROUP</small>	
Testbegleitdaten							
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-07-2016		
Auftrags-Nr:				Testende	10:28.20		
Versuchs-Nr:	16072004			Fahrer:	Weißmann		
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch		
Anmerkungen:	Diesel						
Fahrzeugdaten							
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003		
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	202681		
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16		
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3		
Hubraum [cm ³]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik		
P[kW] / η[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:			
Rollendaten							
Schwungmasse:	1,700.00						
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000					
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890					
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640					
Umgebungsdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Temperatur	[°C]	22.2	23.05	23.59	24.39		
Luftdruck	[hPa]	1,013.2	1,012.99	1,012.89	1,012.79		
Relative Luftfeuchte	[%]	36.7	36.62	34.47	33.62		
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	6.09	6.39	6.22	6.36		
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.868	0.88	0.87	0.87		
Testdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Verdünnungsfaktor		29.56	20.16	17.26	10.48		
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	101.41	74.17	77.63	54.63	307.84	
Wegstrecke	[km]	3.026	4.708	7.145	8.217	23.096	
Vep	[m ³]	0.1910	0.1403	0.1472	0.1042	0.58	
Konzentration im Abgas							
CO	[ppm]	1.79	2.43	2.84	3.06		
HC	[ppmC ₃]	2.21	2.09	1.79	2.02		
NOx	[ppm]	14.37	25.99	30.32	57.64		
CH ₄	[ppmC]	1.87	1.84	1.83	1.71		
CO ₂	[%]	0.456	0.669	0.781	1.287		
Partikel (Filterbelastung)	[mg]					2.844	
Konzentration in Umgebungsluft							
CO	[ppm]	1.12	1.31	0.96	1.27		
HC	[ppmC ₃]	1.13	1.00	0.95	0.94		
NOx	[ppm]	0.09	0.07	0.08	0.00		
CH ₄	[ppmC]	1.60	1.60	1.62	1.65		
CO ₂	[%]	0.046	0.045	0.045	0.046		
Massenemission							
CO	[g]	0.09	0.11	0.19	0.13	0.52	
HC	[g]	0.21	0.16	0.13	0.12	0.62	
NOx	[g]	2.58	3.45	4.19	5.65	15.87	
CH ₄	[g]	0.02	0.02	0.02	0.01	0.07	
CO ₂	[g]	818.8	911.9	1,125.71	1,335.90	4,192.4	
Partikel	[g]					1,512.72	
Kraftstoffverbrauch / CO₂-Emissionen							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	kombiniert	
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	10.27	7.35	5.98	6.17	6.89	
CO ₂ -Emissionen	[g/km]	270.6	193.7	157.6	162.58	181.5	
Massenemission / Strecke							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
CO	[mg/km]	29.52	23.36	26.28	15.84	22.40	
HC	[mg/km]	69.33	33.54	18.25	14.60	26.76	
CH ₄	[mg/km]	7.74	3.51	2.37	1.00	2.82	
NOx	[mg/km]	851.77	733.14	586.88	687.17	687.08	
Partikel	[mg/km]					65.05	
PN	[#/km]						


FB-055 Rev.4

Abbildung B.9: Messprotokoll der dritten Dieselmessung am 20.07.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TUV Plus TUV Rheinland Group</small>	
Testbegleitdaten							
Testart:	WLTC_GTR	ECEEU5_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-07-2016		
Auftrags-Nr:				Testende	11:27.59		
Versuchs-Nr:	16072006			Fahrer:	Weißmann		
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch		
Anmerkungen:	Diesel + SMO Kat_frei						
Fahrzeugdaten							
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003		
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	202704		
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16		
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3		
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik		
P[kW] / n[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:			
Rollendaten							
Schwungmasse:	1,700.00						
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000					
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890					
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640					
Umgebungsdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Temperatur	[°C]	22.5	22.63	23.54	24.32		
Luftdruck	[hPa]	1,013.3	1,012.50	1,012.30	1,012.60		
Relative Luftfeuchte	[%]	37.9	37.94	35.77	34.64		
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	6.40	6.46	6.44	6.53		
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.876	0.88	0.88	0.88		
Testdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Verdünnungsfaktor		27.55	16.14	17.13	10.54		
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	101.61	73.35	77.21	54.41	306.58	
Wegstrecke	[km]	3.059	4.703	7.130	8.215	23.107	
Vep	[m ³]	0.1908	0.1404	0.1476	0.1046	0.58	
Konzentration im Abgas							
CO	[ppm]	4.67	20.89	2.31	4.68		
HC	[ppmC ₃]	2.69	6.18	2.98	3.43		
NOx	[ppm]	10.71	34.37	25.36	63.19		
CH ₄	[ppmC]	1.93	2.92	2.12	2.31		
CO ₂	[%]	0.489	0.832	0.787	1.279		
Partikel (Filterbelastung)	[mg]					1.259	
Konzentration in Umgebungsluft							
CO	[ppm]	0.41	0.91	1.09	0.53		
HC	[ppmC ₃]	1.16	1.09	1.04	1.01		
NOx	[ppm]	0.06	0.05	0.10	0.17		
CH ₄	[ppmC]	1.54	1.57	1.58	1.61		
CO ₂	[%]	0.044	0.044	0.045	0.046		
Massenemission							
CO	[g]	0.54	1.84	0.12	0.29	2.79	
HC	[g]	0.30	0.71	0.29	0.26	1.55	
NOx	[g]	1.94	4.53	3.51	6.18	16.16	
CH ₄	[g]	0.03	0.08	0.03	0.03	0.18	
CO ₂	[g]	890.2	1,139.0	1,128.76	1,322.67	4,480.5	
Partikel	[g]					671.85	
Kraftstoffverbrauch / CO₂-Emissionen							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	kombiniert	
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	11.06	9.23	6.01	6.11	7.37	
CO ₂ -Emissionen	[g/km]	291.0	242.2	158.3	161.01	193.9	
Massenemission / Strecke							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
CO	[mg/km]	177.56	390.49	17.39	34.79	120.72	
HC	[mg/km]	97.69	150.14	40.46	31.06	67.01	
CH ₄	[mg/km]	10.55	16.11	4.90	4.06	7.63	
NOx	[mg/km]	634.94	962.86	491.79	752.51	699.31	
Partikel	[mg/km]					28.63	
PN	[#/km]						


FB-055 Rev.4

Abbildung B.10: Messprotokoll der dritten Messung Diesel mit 2% SMO am 20.07.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TÜV RHEINLAND GROUP</small>		
Testbegleitdaten								
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-07-2016			
Auftrags-Nr:				Testende	13:00.43			
Versuchs-Nr:	16072008				Fahrer:	Weißmann		
Auftraggeber:	UNI Köln				Messtechniker:	Harsch		
Anmerkungen:	2. Diesel + SMO Kat_frei							
Fahrzeugdaten								
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003			
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	202727			
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16			
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3			
Hubraum [cm ³]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik			
P[kW] / η[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:				
Rolldaten								
Schwungmasse:	1,700.00							
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000						
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890						
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640						
Umgebungsdaten								
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4			
Temperatur	[°C]	23.9	22.00	23.68	24.44			
Luftdruck	[hPa]	1,012.0	1,011.91	1,011.62	1,011.82			
Relative Luftfeuchte	[%]	42.7	36.50	34.69	36.06			
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	7.88	5.98	6.30	6.86			
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.915	0.87	0.87	0.89			
Testdaten								
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4			
Verdünnungsfaktor		28.15	19.47	16.70	10.25			
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	100.97	74.08	77.45	54.49			
Wegstrecke	[km]	3.042	4.713	7.131	8.220			
Vep	[m ³]	0.1908	0.1404	0.1475	0.1044			
Konzentration im Abgas								
CO	[ppm]	2.41	2.69	3.33	3.03			
HC	[ppmC ₃]	3.32	2.76	2.52	2.76			
NOx	[ppm]	9.29	16.52	20.56	43.39			
CH ₄	[ppmC]	2.03	1.95	1.98	1.78			
CO ₂	[%]	0.478	0.692	0.807	1.316			
Partikel (Filterbeladung)	[mg]						1.377	
Konzentration in Umgebungsluft								
CO	[ppm]	1.32	0.64	1.14	0.54			
HC	[ppmC ₃]	1.26	1.11	1.04	1.01			
NOx	[ppm]	0.07	0.04	0.06	0.04			
CH ₄	[ppmC]	1.54	1.56	1.56	1.60			
CO ₂	[%]	0.046	0.045	0.045	0.045			
Massenemission								
CO	[g]	0.14	0.19	0.22	0.17		0.73	
HC	[g]	0.40	0.23	0.22	0.19		1.04	
NOx	[g]	1.75	2.17	2.84	4.30		11.05	
CH ₄	[g]	0.04	0.03	0.03	0.01		0.11	
CO ₂	[g]	860.5	945.5	1,164.03	1,364.58		4,334.6	
Partikel	[g]						730.02	
Kraftstoffverbrauch / CO₂-Emissionen								
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		kombiniert	
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	10.75	7.62	6.20	6.30		7.12	
CO ₂ -Emissionen	[g/km]	282.9	200.6	163.2	166.01		187.6	
Massenemission / Strecke								
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4			
CO	[mg/km]	46.98	40.89	30.60	21.11			
HC	[mg/km]	130.06	49.82	31.25	22.89			
CH ₄	[mg/km]	12.80	5.36	3.95	1.57			
NOx	[mg/km]	574.09	459.55	398.58	522.85			
Partikel	[mg/km]						31.37	
PN	[#/km]							

FB-055 Rev.4

Abbildung B.11: Messprotokoll der vierten Messung Diesel mit 2% SMO am 20.07.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 <small>TUV Rheinland Group</small>
Testbegleitdaten						
Testart:	WLTC_GTR	ECEEU5C_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-07-2016	
Auftrags-Nr:				Testende	14:00:55	
Versuchs-Nr:	16072009			Fahrer:	Weißmann	
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch	
Anmerkungen:	Diesel + AS-6					
Fahrzeugdaten						
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003	
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	202727	
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16	
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3	
Hubraum [cm3]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik	
P[kW] / n[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:		
Rollendaten						
Schwungmasse:	1,700.00					
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000				
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890				
	F2[N/(km/h) ²]	0.03640				
Umgebungsdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Temperatur	[°C]	22.3	22.46	23.22	24.17	
Luftdruck	[hPa]	1,011.9	1,011.52	1,011.43	1,011.23	
Relative Luftfeuchte	[%]	38.4	38.48	37.45	35.72	
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	6.40	6.49	6.62	6.69	
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.876	0.88	0.88	0.88	
Testdaten						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
Verdünnungsfaktor		27.52	19.44	16.82	10.27	
CVS Volumen bei 0°C	[m ³]	101.39	74.10	77.49	54.43	
Wegstrecke	[km]	3.059	4.709	7.120	8.211	
Vep	[m3]	0.1908	0.1404	0.1475	0.1044	
					307.41	
					23.099	
					0.58	
Konzentration im Abgas						
CO	[ppm]	7.81	3.03	2.54	4.00	
HC	[ppmC3]	3.87	2.66	2.38	2.73	
NOx	[ppm]	9.51	22.38	28.02	60.33	
CH4	[ppmC]	1.97	1.88	1.87	1.74	
CO2	[%]	0.489	0.693	0.802	1.313	
Partikel (Filterbelastung)	[mg]				1.614	
Konzentration in Umgebungsluft						
CO	[ppm]	1.26	0.81	1.07	1.22	
HC	[ppmC3]	1.22	1.11	1.05	1.03	
NOx	[ppm]	0.09	0.05	0.04	0.15	
CH4	[ppmC]	1.50	1.51	1.51	1.52	
CO2	[%]	0.045	0.044	0.045	0.045	
Massenemission						
CO	[g]	0.84	0.21	0.15	0.20	
HC	[g]	0.51	0.22	0.20	0.18	
NOx	[g]	1.72	2.98	3.92	5.93	
CH4	[g]	0.04	0.02	0.02	0.01	
CO2	[g]	887.4	947.7	1,156.08	1,359.94	
Partikel	[g]				4,351.2	
					859.27	
Kraftstoffverbrauch / CO₂-Emissionen						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	kombiniert
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	11.04	7.64	6.16	6.29	7.15
CO ₂ -Emissionen	[g/km]	290.1	201.3	162.4	165.62	188.4
Massenemission / Strecke						
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
CO	[mg/km]	273.36	44.40	20.92	24.05	60.25
HC	[mg/km]	166.85	46.97	28.28	22.38	48.34
CH4	[mg/km]	12.39	5.00	3.49	1.74	4.35
NOx	[mg/km]	561.22	632.44	550.33	722.39	629.67
Partikel	[mg/km]					36.84
PN	[#/km]					

FB-055 Rev.4

Abbildung B.12: Messprotokoll der ersten Messung Diesel mit 2% AS-6 am 20.07.2016.

Abgasmessung WLTC nach GTR 15						 TÜV RHEINLAND GROUP	
Testbegleitdaten							
Testart:	WLTC_GTR	ECEEUDC_EU5_4P	Diesel Euro 5	Datum:	20-07-2016		
Auftrags-Nr:				Testende	15:04:23		
Versuchs-Nr:	16072010			Fahrer:	Weißmann		
Auftraggeber:	UNI Köln			Messtechniker:	Harsch		
Anmerkungen:	2.Diesel + AS-6						
Fahrzeugdaten							
Hersteller:	BMW			Erstzulassung:	23.06.2003		
Typ:	530d /5D			Laufleistung [km]:	202750		
Fahrz.-Ident-Nr:	WBADL81030G049381			Reifendimension:	225/55 R16		
Motor / Typ:	306D1			Reifendruck [bar]:	3		
Hubraum [cm³]:	2926			Getriebe / Typ:	Automatik		
P[kW] / η[1/min]:	142 / 4000			ECU / Datenstand:			
Rollendaten							
Schwungmasse:	1,700.00						
Fahrwiderstand	F0[N]	222.000					
(Strasse / Tabelle 70/220/EWG)	F1[N/(km/h)]	-0.7890					
	F2[N/(km/h)²]	0.03640					
Umgebungsdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Temperatur	[°C]	22.2	22.36	23.34	24.22		
Luftdruck	[hPa]	1,011.4	1,010.84	1,010.45	1,010.55		
Relative Luftfeuchte	[%]	39.4	38.57	36.33	35.79		
Absolute Luftfeuchte	[gH ₂ O/kgAir]	6.56	6.47	6.47	6.72		
NOx-Korrekturfaktor	[kH]	0.880	0.88	0.88	0.88		
Testdaten							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
Verdünnungsfaktor		26.85	19.13	16.51	10.13		
CVS Volumen bei 0°C	[m³]	101.36	74.04	77.46	54.38		
Wegstrecke	[km]	3.040	4.723	7.130	8.207		
Vep	[m³]	0.1908	0.1403	0.1476	0.1043		
Konzentration im Abgas							
CO	[ppm]	6.52	1.29	2.19	4.26		
HC	[ppmC ₃]	3.46	2.51	2.34	2.79		
NOx	[ppm]	9.81	17.65	20.38	43.90		
CH ₄	[ppmC]	1.97	1.89	1.93	1.80		
CO ₂	[%]	0.501	0.705	0.817	1.331		
Partikel (Filterbelastung)	[mg]				1.698		
Konzentration in Umgebungsluft							
CO	[ppm]	0.64	1.41	1.12	0.34		
HC	[ppmC ₃]	1.17	1.04	0.99	0.98		
NOx	[ppm]	0.16	0.11	0.05	0.06		
CH ₄	[ppmC]	1.49	1.49	1.51	1.54		
CO ₂	[%]	0.043	0.044	0.044	0.044		
Massenemission							
CO	[g]	0.75	0.00	0.11	0.27		
HC	[g]	0.44	0.21	0.20	0.19		
NOx	[g]	1.76	2.34	2.83	4.32		
CH ₄	[g]	0.04	0.03	0.03	0.02		
CO ₂	[g]	914.7	964.8	1,180.48	1,379.03		
Partikel	[g]				4,439.0		
					903.58		
Kraftstoffverbrauch / CO₂-Emissionen							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		kombiniert
Kraftstoffverbrauch	[l/100km]	11.44	7.75	6.28	6.38		7.30
CO ₂ -Emissionen	[g/km]	300.9	204.3	165.6	168.03		192.2
Massenemission / Strecke							
		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4		
CO	[mg/km]	246.18	-0.89	15.39	32.80		
HC	[mg/km]	145.18	44.36	28.66	23.58		
CH ₄	[mg/km]	12.73	5.40	3.93	1.93		
NOx	[mg/km]	580.47	494.90	397.55	526.57		
Partikel	[mg/km]				487.37		
PN	[#/km]				38.74		

FB-055 Rev.4

Abbildung B.13: Messprotokoll der zweiten Messung Diesel mit 2% AS-6 am 20.07.2016.



Anhang C

Kraftstoffverbräuche

Tabelle C.1: Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 1. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für alle Phasen des WLTP-Zyklus.

System	Phase	Messung	$FC_{kD}[\frac{1}{100 \text{ km}}]$	Messung	$FC_{kD}[\frac{1}{100 \text{ km}}]$
DRef _I	I		10.46		10.84
	II		7.54		7.75
	III	Beutel	6.20	Modal	6.33
	IV		6.37		6.58
	Gesamt		7.10		7.31
DSMO _I	I		10.52		10.90
	II		7.46		7.65
	III	Beutel	6.10	Modal	6.26
	IV		6.20		6.41
	Gesamt		7.00		7.21
DRT _I	I		10.93		11.28
	II		7.42		7.59
	III	Beutel	6.02	Modal	6.19
	IV		6.16		6.38
	Gesamt		7.01		7.22
DK _I	I		10.89		11.22
	II		9.35		9.57
	III	Beutel	6.07	Modal	6.23
	IV		6.21		6.44
	Gesamt		7.43		7.65

Tabelle C.2: Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 2. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für alle Phasen des WLTP-Zyklus.

System	Phase	Messung	$FC_{kD}[\frac{1}{100 \text{ km}}]$	Messung	$FC_{kD}[\frac{1}{100 \text{ km}}]$
DRef _{II}	I		10.94		11.33
	II		7.71		7.91
	III	Beutel	6.27	Modal	6.43
	IV		6.45		6.68
	Gesamt		7.25		7.48
DSMO _{II}	I		10.80		11.16
	II		7.58		7.74
	III	Beutel	6.21	Modal	6.37
	IV		6.35		6.56
	Gesamt		7.15		7.35
DRT _{II}	I		10.95		11.30
	II		9.79		10.00
	III	Beutel	6.83	Modal	7.00
	IV		6.37		6.53
	Gesamt		7.82		8.02
DK _{II}	I		11.07		11.38
	II		7.71		7.86
	III	Beutel	6.27	Modal	6.42
	IV		6.35		6.56
	Gesamt		7.23		7.42



Tabelle C.3: Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 3. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für alle Phasen des WLTP-Zyklus.

System	Phase	Messung	$FC_{kD}[\frac{1}{100 \text{ km}}]$	Messung	$FC_{kD}[\frac{1}{100 \text{ km}}]$
DRef _{III}	I		10.35		10.74
	II		7.41		7.58
	III	Beutel	6.02	Modal	6.26
	IV		6.422		6.36
	Gesamt		6.94		7.27
DSMO _{kI}	I		10.35		11.32
	II		9.17		9.40
	III	Beutel	5.97	Modal	6.13
	IV		6.07		6.30
	Gesamt		7.32		7.54
DSMO _{kII}	I		10.35		10.95
	II		7.62		9.79
	III	Beutel	6.820	Modal	6.83
	IV		6.30		6.37
	Gesamt		7.12		7.82
DEmu _I	I		10.35		11.06
	II		7.63		7.79
	III	Beutel	6.15	Modal	6.37
	IV		6.27		6.54
	Gesamt		7.14		7.34
DEmu _{II}	I		10.35		11.38
	II		7.73		7.69
	III	Beutel	6.26	Modal	6.32
	IV		6.36		6.49
	Gesamt		7.27		7.33





Anhang D

Verzeichnisse

D.1 Abbildungsverzeichnis

2.1	Alterungsprozesse von Emulsionen.	7
2.2	Struktur eines nichtinionischen Tensids (<i>n</i> -Alkylpolyglykoether)	8
2.3	Struktur des nichtinionischen Tensids Hexaethylenglykolhexadecylether (C ₁₆ E ₆).	8
2.4	Struktur des nichtionischen Tensids Sorbitanmonooleat (SMO).	9
2.5	Struktur des anionischen Tensids Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) mit anionischer Kopfgruppe und positivem Gegenion sowie hydrophober Alkylkette.	9
2.6	Temperaturabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung σ im System Wasser – <i>n</i> -Octan – C _i E _j	9
2.7	Phasenverhalten des Systems Wasser (A) zu Öl (B).	11
2.8	Phasenverhalten des Systems Öl (B) zu nichtionischem Tensid (C).	11
2.9	Phasenverhalten des Systems Wasser (A) zu nichtionischem Tensid (C).	12
2.10	Anordnung der drei binären Mischungssystem (Wasser – Öl, Wasser – nichtionisches Tensid und Öl – nichtionisches Tensid) zu einem Phasenprisma mit der Temperatur T als Ordinate	12
2.11	Entstehung des Dreiphasengebiets.	13
2.12	<i>Gibbs</i> sches Phasenprisma.	14
2.13	T - γ -Schnitt im Phasenprisma bei $\alpha = 0.50$	16
2.14	Einfluss des Öl-zu-Wasser-Verhältnisses α auf den \tilde{T} -Punkt	17
2.15	Einfluss der Alkylkettenlänge i und der Ethoxygruppenanzahl j eines nichtionischen Tensids auf den X_m -Punkt	18
2.16	Einfluss des der Alkylkettenlänge k des Öls auf den X_m -Punkt.	18
2.17	Vergleich von reinen Tensiden mit technischen Equivalenten.	19
2.18	Druckeinfluss auf das Phasenverhalten.	21
2.19	Schematische Darstellung des Druckeinflusses auf den amphiphilen Film.	21
2.20	Definition der Krümmungsradien R_1 und R_2	22
2.21	Verlauf der spontanen Krümmung H als Funktion der Temperatur T	23
2.22	Grnzflächenspannung im Dreiphasengebiet.	24



2.23	Verlauf der Grenzflächenspannung σ und der Benetzungszustände der Mikroemulsionsphase c in Abhängigkeit der Temperatur T	25
2.24	Phasentetraeder und <i>Gibbssches</i> Phasendreieck pseudoternärer Systeme.	26
2.25	Methoden zur Erzeugung von Nanoemulsionen.	28
2.26	Erzeugen von Nanoemulsionen nach <i>Al-Sabagh</i>	28
2.27	Funktionsweise der dynamischen Lichtstreuung	29
2.28	Zeitabhängige Streuintensität als Resultat von kon- und destruktiver Interferenz.	30
2.29	Schematisches Funktionsprinzip der Stopped-Flow-Messung.	32
2.30	Cetanzahlen verschiedener Stoffklassen als Funktion der Kohlenstoffatomanzahl	34
2.31	Schematischer Syntheseweg von XtL-Kraftstoffen.	35
2.32	<i>Carnotscher</i> Kreisprozess als p - V -Diagramm und als TS -Diagramm	37
2.33	Gleichdruckkreisprozess als p - V -Diagramm und als TS -Diagramm	38
2.34	<i>Seiliger</i> -Kreisprozess als p - V -Diagramm und als TS -Diagramm	39
2.35	Einfluss von λ auf die Schadstoffentwicklung in einem Dieselmotor.	40
2.36	Schematischer Reaktionsmechanismus der Radikalpyrolyse von langkettigen Kohlenwasserstoffen	42
2.37	Schematischer Reaktionsmechanismus zur Bildung von cyclischen Kohlenwasserstoffen	43
2.38	Schematischer Reaktionsmechanismus zur Bildung von Ruß bei der Verbrennung	44
2.39	Schematischer Aufbau eines Rußpartikels	44
2.40	Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung.	46
2.41	Einfluss innermotorischer Maßnahmen sowie dem Einsatz wasserhaltiger Kraftstoffe auf den Ruß- NO_x -Tade-Off in Bezug auf die Euro-Normen.	46
3.1	Messaufbau zur Bestimmung des Phasenverhaltens.	49
3.2	Verwendeter Dichteschwinger zur Bestimmung der Dichte.	50
3.3	Verwendeter Aufbau der dynamischen Lichtstreuung.	51
3.4	Verwendeter Aufbau der Stopped-Flow-Anlage.	52
3.5	Zentrale Einheit der Stopped-Flow-Anlage.	53
3.6	Modifikationen und Umbauten im Testfahrzeug.	54
3.7	Modifikationen und Umbauten im Motorraum des Testfahrzeugs.	55
3.9	Kanister mit Wasser vor der Kraftstoffbox mit Kraftstoffkanistern.	56
3.10	Schematischer Verlauf des WLTP-Zyklus	57
3.11	Testfahrzeug auf dem Rollenprüfstand mit Monitor links im Bild zur Darstellung des Fahrzyklus.	57
3.12	Vorrichtung zur Montage der Testfilter für die Partikeluntersuchung.	58
3.13	Verwendetes Rasterelektronenmikroskop zur Untersuchung von Rußfiltern.	59
3.14	Probenhalterung mit Probenhalter und präpariertem Stück eines Rußfilters.	59
3.15	Verwendete Sputter-Anlage zur Beschichtung der Proben mit Gold.	60
3.16	Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zur Untersuchung von Rußfiltern.	60



3.17	Kupfer-Grid mit Kohlenstoffbeschichtung vor Probenpräparation für das TEM.	61
4.1	Vergleich des Phasenverhaltens reiner Tenside mit bei $\alpha = 0.50$.	75
4.2	Vergleich des Phasenverhaltens der Kraftstoffe Diesel, GtL und BtL mit reinen n -Alkanen im System Wasser – Kraftstoff – Lutensol TO5 [®] bei $\alpha = 0.50$.	76
4.3	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Walloxen SP 50 [®] bei $\alpha = 0.790$	78
4.4	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Walloxen OFS 100 [®] bei $\alpha = 0.790$	79
4.5	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Walloxen TR 60 [®] bei $\alpha = 0.790$	80
4.6	T - γ -Schnitte des Systems Wasser – Diesel – Dehydol LT 6 und LT 7 [®] bei $\alpha = 0.790$	80
4.7	T - γ -Schnitte des Systems Wasser – GtL – Dehydol LT 6 und LT 7 [®] bei $\alpha = 0.790$	81
4.8	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Walloxen OFS 60 [®] .	82
4.9	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Dehydol LT 5 [®] .	83
4.10	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Walloxen SP 50 PF [®] .	84
4.11	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – GtL – Walloxen SH 55/95PF [®] .	84
4.12	Übersicht der T - γ -Schnitte des Systems Wasser – GtL – Dehydol LT 7/Walloxen SH 55/95PF [®] bei $\alpha = 0.79$	86
4.13	T - γ -Schnitte des Systems Wasser – GtL – Walloxen SH 20 [®] bei $\alpha = 0.790$	86
4.14	α -Variation im System Wasser – GtL – Dehydol LT 7/Walloxen SH 20 [®] bei $\delta_{SH\ 20} = 0.150$.	88
4.15	α -Variation im System Wasser – GtL – Dehydol LT 7/Walloxen SH 20 [®] bei $\delta_{SH\ 20} = 0.150$ als 3D-Darstellung.	89
4.16	Schematisches Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – hydrophiles/hydrophobes Tensid bei konstanter Temperatur und α mit skizzierter Verdünnung.	91
4.17	Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Dehydol LT 5/Walloxen SH 20 [®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25^\circ\text{C}$.	92
4.18	Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen TR 60/Walloxen TR 20 [®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25^\circ\text{C}$.	93
4.19	Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen TR 90/Walloxen TR 20 [®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25^\circ\text{C}$.	94
4.20	Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen TR 90/Walloxen TP 20 [®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25^\circ\text{C}$.	95
4.21	Phasendreieck des Systems Wasser – GtL – Walloxen OFS 100/Walloxen SH 20 [®] bei $\alpha = 0.40$ und $T = 25^\circ\text{C}$.	95
4.22	T - γ -Schnitte des Systems Wasser – Öl – C ₁₂ E ₄ (rein)/SMO bei $\alpha = 0.50$ mit n -Hexan und GtL als Öl	97
4.23	δ -Variation mit SMO als Cotensid im System Wasser – GtL – C ₁₂ E ₄ (rein) bei $\alpha = 0.50$.	97
4.24	T - γ -Schnitte der Systeme Wasser – Öl – SMO/ $\delta_{C_{12}C_{14}E_4}$ für n -Hexan und GtL	99



4.25	Relaxationsrate Γ gegen den Streuvektor q	100
4.26	Entwicklung des hydrodynamischen Radius R_H als Funktion der Zeit t für Nanoemulsion im System $H_2O - n$ -Hexan – SMO/Cotensid.	100
4.27	Verteilungsfunktion der Relaxationsrate $A(\Gamma)$ gegen Γ im System $H_2O - n$ -Hexan – SMO/ $C_{16-18}E_5$ bei den Streuwinkeln 30, 90 und 150°	101
4.28	Verteilungsfunktion der Relaxationsrate $A(\Gamma)$ gegen Γ im System $H_2O - n$ -Hexan – SMO/ $C_{12}C_{14}E_4$ bei den Streuwinkeln 30, 90 und 150°	102
4.29	Verteilungsfunktion der Relaxationsrate $A(\Gamma)$ gegen Γ im System $H_2O - n$ -Hexan – SMO/ $C_{16}C_{18}E_6$ bei den Streuwinkeln 30, 90 und 150°	103
4.30	T - γ -Schnitt des Systems Wasser – Diesel – Alfonic 1618-6 [®] bei $\alpha = 0.7475$	109
4.31	Theoretischer zeitlicher Intensitätsverlauf des transmittierten Lichts in einer Stopped-Flow-Anlage für Nanoemulsion, bzw.,„superswollen“ microemulsion.	110
4.32	Transmission der Mischung von 2%-tensidhaltigemhaltigem GtL mit verschiedenen Wassergehalten bei $50^\circ C$	111
5.1	Gemessener Dichteverlauf für Diesel und GtL als Funktion der Temperatur. Die Dichte beider Kraftstoffe zeigt einen linearen Verlauf.	116
5.2	Vergleich des Wassergehalts mit den Kraftstoffverbänden für alle drei Dieselmessreihen jeweils für die Beutelmethode und die Modaldaten	122
5.3	Auftragung der CO-Emission der ersten beiden Messreihen für konventionellem Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	125
5.4	Auftragung der gemessenen CO ₂ -Emission der ersten beiden Messreihen für konventionellem Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	126
5.5	Auftragung der gemessenen CO-Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit 2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	127
5.6	Auftragung der gemessenen CO ₂ -Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit 2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	127
5.7	Auftragung der gemessenen CO-Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit 2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	128
5.8	Auftragung der gemessenen CO ₂ -Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit 2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	129
5.9	Auftragung der gemessenen CO-Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	130



5.10	Auftragung der gemessenen CO ₂ -Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	131
5.11	Auftragung der gemessenen CO-Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit 2% katalysatorfrei hergestelltem SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	132
5.12	Auftragung der gemessenen CO ₂ -Emission der beiden Messreihen für Diesel mit 2% katalysatorfrei hergestelltem SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	132
5.13	Auftragung der gemessenen CO-Emission der beiden Messreihen für Diesel mit 2% Emuldac AS-6 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	133
5.14	Auftragung der gemessenen CO ₂ -Emission der beiden Messreihen für Diesel mit 2% Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	134
5.15	Übersicht der Massenemissionen an CO für die erste Messreihe.	135
5.16	Übersicht der Massenemissionen an CO ₂ für die erste Messreihe.	137
5.17	Übersicht der Massenemissionen an CO für die zweite Messreihe.	138
5.18	Übersicht der Massenemissionen an CO ₂ für die zweite Messreihe.	139
5.19	Übersicht der Massenemissionen an CO für die dritte Messreihe.	140
5.20	Übersicht der Massenemissionen an CO ₂ für die dritte Messreihe.	141
5.21	Auftragung der gemessenen HC-Emission der drei Messreihen für konventionellem Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	142
5.22	Auftragung der gemessenen HC-Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit 2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	143
5.23	Auftragung der gemessenen HC-Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit 2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	144
5.24	Auftragung der gemessenen HC-Emission der ersten beiden Messreihen für Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	145
5.25	Auftragung der gemessenen HC-Emission der Messreihen für Diesel mit 2% SMO (kat.-frei) über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	146
5.26	Auftragung der gemessenen HC-Emission der beiden Messreihen für Diesel mit 2% AS-6 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	147
5.27	Übersicht der Massenemissionen an HC für die ersten Messreihe.	148



5.28	Übersicht der Massenemissionen an HC für die zweite Messreihe.	149
5.29	Übersicht der Massenemissionen an HC für die dritte Messreihe.	150
5.30	Auftragung der gemessenen NO_x der drei Messreihen für konventionellem Diesel über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf. 152	
5.31	Auftragung der gemessenen NO_x der ersten beiden Messreihen für Diesel +2% SMO über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	153
5.32	Auftragung der gemessenen NO_x der ersten beiden Messreihen für Diesel +2% RT64 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	153
5.33	Auftragung der gemessenen NO_x der ersten beiden Messreihen für Diesel mit Wasser über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	154
5.34	Auftragung der gemessenen NO_x der ersten beiden Messreihen für Diesel +2% SMO katalysatorfrei hergestellt über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	155
5.35	Auftragung der gemessenen NO_x der ersten beiden Messreihen für Diesel +2% AS-6 über die gesamte Dauer des WLTP-Zyklus, sowie des Geschwindigkeitsverlauf.	156
5.36	Übersicht der Massenemissionen an NO_x für die ersten Messreihe.	157
5.37	Übersicht der Massenemissionen an NO_x für die zweite Messreihe.	158
5.38	Übersicht der Massenemissionen an NO_x für die dritte Messreihe.	159
5.39	REM-Aufnahme eines Blankofilters bei verschiedenen Vergrößerungen von 681 (Bild 1 oben links) bis 36500-fach (Bild 4 unten rechts).	162
5.40	REM-Aufnahme des Filters der reinen Dieselmessung bei verschiedenen Vergrößerungen.	163
5.41	TEM-Aufnahme des Filters der reinen Dieselmessung bei zunehmender Vergrößerungen von links oben nach rechts unten.	164
5.42	Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der reinen Dieselmessung .	165
5.43	Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der Dieselmessung mit 2% SMO	165
5.44	Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der Dieselmessung mit 2% RT64	166
5.45	Partikelgrößenverteilung des Rußes auf dem Filter der Dieselmessung mit tensidloser Wasserbeimischung	166
7.1	Weiterentwicklung des <i>Krambschen</i> Systems.	176
7.2	Schematische Darstellung des On-Jektor-Verfahrens.	177
7.3	Schematische Darstellung der Wasserbeimischung hinter eine Verteiler Einspritzpumpe.	178



7.4	Schematische Darstellung der Wasserrückgewinnung aus dem Abgasstrom. . .	180
A.1	REM–Aufnahmen des Partikelfilters der ersten Messung mit SMO bei verschiedenen Vergrößerungen.	v
A.2	REM–Aufnahmen des Partikelfilters der ersten Messung mit Marlox RT64 [®] bei verschiedenen Vergrößerungen.	vi
A.3	REM–Aufnahmen des Partikelfilters der ersten Messung mit Diesel und Wasser ohne Tensideinsatz bei verschiedenen Vergrößerungen.	vi
A.4	TEM–Aufnahmen der Partikelfilter der ersten Messreihe	vii
A.5	TEM–Aufnahmen der Partikelfilter der zweiten Messreihe	vii
B.1	Messprotokoll der ersten Dieselmessung am 19.04.2016.	ix
B.2	Messprotokoll der ersten Messung Diesel mit 2% SMO am 19.04.2016.	x
B.3	Messprotokoll der ersten Messung Diesel mit 2% RT64 am 19.04.2016.	xi
B.4	Messprotokoll der ersten Dieselmessung ohne Tensid mit Wasser (<i>Krambsches System</i>) am 19.04.2016.	xii
B.5	Messprotokoll der zweiten Dieselmessung am 19.04.2016.	xiii
B.6	Messprotokoll der zweiten Messung Diesel mit 2% SMO am 19.04.2016.	xiv
B.7	Messprotokoll der zweiten Messung Diesel mit 2% RT64 am 19.04.2016.	xv
B.8	Messprotokoll der zweiten Dieselmessung ohne Tensid mit Wasser (<i>Krambsches System</i>) am 19.04.2016.	xvi
B.9	Messprotokoll der dritten Dieselmessung am 20.07.2016.	xvii
B.10	Messprotokoll der dritten Messung Diesel mit 2% SMO am 20.07.2016.	xviii
B.11	Messprotokoll der vierten Messung Diesel mit 2% SMO am 20.07.2016.	xix
B.12	Messprotokoll der ersten Messung Diesel mit 2% AS–6 am 20.07.2016.	xx
B.13	Messprotokoll der zweiten Messung Diesel mit 2% AS–6 am 20.07.2016.	xxi

D.2 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
1	einphasiger Zustand
2	zweiphasiger Zustand
$\underline{2}$	"2 unten" (Öl-Exzessphase koexistierend mit einer wasserkontinuierlichen Mikroemulsion)
$\bar{2}$	"2 oben" (Wasser-Exzessphase koexistierend mit einer ölkontinuierlichen Mikroemulsion)
3	Wasser- und Öl-Exzessphase koexistierend mit einer bikontinuierlichen Mikroemulsionsphase
A	polare/hydrophile Komponente
a	polare/hydrophile Phase
a_C	Kopfgruppenbedarf eines Tensidmoleküls
AGR	Abgasrückführung
ANS	Abgasnachbehandlungssysteme
B	apolare/hydrophobe Komponente
B	Index: Beutelmethode
BFCn	Index: Beutelmethode auf Kraftstoffverbrauch normiert
b	apolare/hydrophobe Phase
C	amphiphile Komponente
c	amphiphile Phase
CZ	Cetanzahl
cep_α	kritischer Endpunkt α
cep_β	kritischer Endpunkt β
C_iE_j	nichtionisches Tensid des Typs <i>n</i> -alkylpolyglycoether
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
cp_α	kritischer Punkt α
cp_β	kritischer Punkt β
CR	Commonrail
c_1	Krümmung 1 des amphiphilen Films
c_2	Krümmung 2 des amphiphilen Films
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
DEmu	Dieselmessung mit beigemischem Emuldac AS-6 [®]
DK	Dieselmessung mit Wasserbeimischung ohne Tensideinsatz (<i>krambsches</i> System)
DLS	dynamische Lichtstreuung
DRef	Referenzmessung Diesel
DRT	Dieselmessung mit beigemischem Marlox RT64 [®]



DSMO	Dieselmessung mit beigemischem SMO
DSMO	Dieselmessung mit beigemischem katalysatorfrei hergestelltem SMO
FC_{kD}	mit korrigierter Dichte berechneter Kraftstoffverbrauch
FC_{kD-Hn}	mit korrigierter Dichte berechneter und heizwertnormierter Kraftstoffverbrauch
FC_{oW}	auf Diesel- und Tensidanteil berechneter Kraftstoffverbrauch
FC_{oW-Hn}	auf Diesel- und Tensidanteil berechneter und heizwertnormierter Kraftstoffverbrauch
FSN	Filter-Smoke-Number
F-T	<i>Fischer-Tropsch</i>
$g_1(\tau)$	Feld-Zeit-Autokorrelationsfunktion
$g_2(\tau)$	Zeit-Autokorrelationsfunktion
H	durchschnittliche Krümmung
h	<i>Planksches Wirkungsquantum</i>
H_i	Heizwert
HLB	Hydrophilic lipophilic balance
H_u	unterer Heizwert (Heizwert)
HVO	Hydrogenated Vegetable Oils
H_0	spontane Krümmung
H_0	oberer Heizwert (Brennwert)
i	Zählindex für Kohlenstoffatome in nichtionischen Tensiden
i	i -te hydrophile Gruppe
$I(t)$	Intensität
I	Index: 1. Messreihe
I	erste Phase des WLTP-Zyklus
II	Index: 2. Messreihe
II	zweite Phase des WLTP-Zyklus
III	Index: 3. Messreihe
III	dritte Phase des WLTP-Zyklus
IV	vierte Phase des WLTP-Zyklus
$I(q)$	Streuintensität des Streuvektors q
$\langle I \rangle$	Mittelwert der Steuintensität und Messgröße der statischen Lichtstreuung
j	Zählindex für Ethylenoxidgruppen in nichtionischen Tensiden
K	Index: Energiegehalt des Kraftstoffs
K	<i>Gauss'sche Krümmung</i>
k	Zählindex für Kohlenstoffatom in n -Alkanen
k_f	Vektor des gestreuten Lichts
k_i	Vektor des einfallenden Lichts
k_B	<i>Boltzmannkonstante</i>
L_{St}	stöchiometrischer Luftbedarf



l_c	Länge eines Tensidmoleküls
L_α	lamellar flüssigkristalline Phase
M	Drehmoment
M	Molare Masse eines Moleküls
M	Index: Modaldaten
MFCn	Index: Modaldaten auf Kraftstoffverbrauch normiert
M_1	Molare Masse des lipophilen Molekülteils
m	Masse
m	Masse der hydrophilen Gruppen in einem Molekül
m_A	Masse der polaren/hydrophilen Komponente A
m_B	Masse der apolaren/hydrophoben Komponente B
m_C	Masse der nichtionischen amphiphilen Tensidkomponenten
m_{H_2O}	Masse des Wassers
m_{Luft}	Luftmasse
$m_{Luft,St}$	stöchiometrische Luftmasse
\dot{m}_K	Kraftstoffvolumenstrom
mol	$6.022 \cdot 10^{23}$ Moleküle
MSDS	material data safety sheet (Sicherheitsdatenblatt)
n	Anzahl der lipophilen Gruppen in einem Molekül
n	Anzahl der Messintervalle bei DLS-Messungen
n	Drehzahl
n	Neutralisationsgrad
N_A	Avogadrozahl
o/w	oil-in-water (Öl-in-Wasser-Emulsion)
OT	oberer Totpunkt
p	Druck
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
P_e	effektive Leistung
PIT	Phaseninversionstemperatur
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Streuvektor
r	Radius
R	universelle Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_h	hydrodynamischer Radius
R_1	erster Hauptkrümmungsradius
R_2	zweiter Hauptkrümmungsradius
SDB	Sicherheitsdatenblatt
T	Temperatur
t	time (Zeit)



TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_H	höchste Temperatur im <i>Carnotschen</i> Kreisprozess
T_K	tiefste Temperatur im <i>Carnotschen</i> Kreisprozess
T_l	temperature lower (Temperatur des unteren kritischen Punktes α)
T_m	optimale Temperatur bei $\phi = 0.50$
t_{tot}	Totzeit
T_u	temperature upper (Temperatur des oberen kritischen Punktes β)
T_u	wetting temperature (Benetzungstemperatur)
T_V	Verdünnungstemperatur
T_α	Temperatur des oberen kritischen Punktes α im binären System Öl–Tensid
T_β	Temperatur des unteren kritischen Punktes β im binären System H_2O –Tensid
UT	unterer Totpunkt
V	Volumen
w/o	water-in-oil (Wasser-in-Öl-Emulsion)
w_A	absoluter Anteil der polaren/hydrophilen Komponente A
w_B	absoluter Anteil der apolaren/hydrophoben Komponente B
w_C	absoluter Anteil der nichtionischen amphiphilen Komponente C
$w_{\text{H}_2\text{O}}$	absoluter Wasseranteil
x_i	Molenbruch
X_m	optimaler Punkt bei $\phi = 0.50$ bzw. $\alpha = 0.50$
α	Ölmassenbruch bezogen auf Öl- und Wasserphase
Γ	inverse Relaxationszeit
γ	absoluter Tensidanteil
γ_a	Tensidmassenbruch in der polaren/hydrophilen Phase
γ_b	Tensidmassenbruch in der apolaren/hydrophoben Phase
γ_0	Tensidmassenbruch, der sich monomer löst
$\tilde{\gamma}$	Tensidkonzentration am \tilde{X} -Punkt
Δ	Differenz zweier Variablen
Δt	Zeitintervall bei der DLS-Messung
δ	Co-Tensidanteil
η	dynamische Viskosität
η_C	Wirkungsgrad des <i>Carnotschen</i> Kreisprozesses
η_e	effektiver Wirkungsgrad
θ	Streuungswinkel
ϕ	Volumenbruch
λ	Verbrennungsluftverhältnis (Luftzahl)
λ	Wellenlänge
σ	Grenzflächenspannung
σ_{ab}	Grenzflächenspannung zwischen der Phase a und b



σ_{ac}	Grenzflächenspannung zwischen der Phase a und c
σ_{bc}	Grenzflächenspannung zwischen der Phase b und c
ψ	Alkoholanteil in der polaren/hydrophilen Phase
ω	Winkelgeschwindigkeit



D.3 Tabellenverzeichnis

3.1	Spezifikationen des Testfahrzeugs.	53
3.2	Übersicht aller verwendeter polaren und apolaren Chemikalien mit Angabe des Herstellers und der Reinheit.	61
3.3	Übersicht aller verwendeter Tenside mit Angabe des Handelsnamen, des Herstellers und der Reinheit.	62
3.3	Übersicht aller verwendeter Tenside mit Angabe des Handelsnamen, des Herstellers und der Reinheit.	63
4.1	Übersicht der untersuchten Tenside.	77
4.2	Auszug der untersuchten Parameter zur Nanoemulsionsbildung im System Wasser – GtL – Dehydol LT 7/WalloxenSH 20 [®] . Grau hinterlegt sind jeweils die zum ersten System veränderten Parameter.	90
4.3	Übersicht der δ -Variation der Nanoemulsion bei verschiedenen Temperaturen im System Wasser – <i>n</i> -Hexan – SMO/Alfonic 1618-6 bei $\gamma = 0.07$ und $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$	104
4.4	Übersicht der δ -Variation der Nanoemulsion bei verschiedenen Temperaturen im System Wasser – <i>n</i> -Octan – SMO/Alfonic 1618-6 bei $\gamma = 0.07$ und $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$	105
4.5	Übersicht der δ -Variation der Nanoemulsion bei verschiedenen Temperaturen im System Wasser – <i>n</i> -Hexan – Walloxen SH 20 PF/Alfonic 1618-6 bei $\gamma = 0.07$ und $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$	105
5.1	Übersicht der genutzten Mischungen mit Diesel für die Abgasuntersuchung im WLTP-Zyklus.	113
5.2	Auszug der Parameter des WLTP-Zyklus.	114
5.3	Übersicht der genutzten Mischungen mit Diesel für die Abgasuntersuchung im WLTP-Zyklus.	117
5.4	Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 1. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel	118
5.5	Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 2. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel	118
5.6	Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 3. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel	121
5.7	Übersicht der ermittelten prozentualen Abweichung der Kraftstoffverbräuche (FC_{KD}) für den gesamten WLTP-Zyklus vom jeweiligen Dieselreferenzwert.	123
5.8	Übersicht der prozentualen Anteile der CO_2 -Emission für Diesel und Tenside in den jeweiligen Zusammensetzungen.	124
5.9	Übersicht der emittierten Partikelmassen m_{PM} und der Filterbeladungen m_{FB} aller drei Messreihen für Diesel.	161



5.10	Übersicht der ermittelten durchschnittlichen Partikeldurchmesser \bar{d}_{R10} für alle drei Dieselmessreihen.	167
5.11	Übersicht Anteile der löslichen Fraktion.	168
C.1	Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 1. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für alle Phasen des WLTP-Zyklus.	xxiii
C.2	Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 2. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für alle Phasen des WLTP-Zyklus.	xxiv
C.3	Übersicht der ermittelten Kraftstoffverbräuche der 3. Messreihe der einzelnen Messungen mit Diesel für alle Phasen des WLTP-Zyklus.	xxv



D.4 Literaturverzeichnis

- [1] S. Rahmstorf und H. J. Schellnhuber, *Der Klimawandel: Diagnose, Prognose, Therapie*, C. H. Beck, München, 7. Aufl., **2012**, ISBN 9783406633850.
- [2] M. T. Boykoff, *The politics of climate change*, Routledge, London and New York, 1. Aufl., **2010**, ISBN 978-1-88743-469-5.
- [3] M. Weber, *Der anthropogene Klimawandel als globales Umweltproblem*, Kap. 2, VS Verlag für Sozialwissenschaften, Wiesbaden, **2008**, ISBN 978-3-531-91823-5, 33–58.
- [4] A. Carvalho, *Representing the politics of the greenhouse effect.*, Critical Discourse Studies, 2, 1, **2005**, 1–29.
- [5] *Kyoto-Protokoll*, **1997**, URL <http://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/kyoto-protokoll/>, Abgerufen am 30.08.2016.
- [6] P. Weingart, A. Engels und P. Pansegrau, *Von der Hypothese zur Katastrophe. Der anthropogene Klimawandel im Diskurs zwischen Wissenschaft, Politik und Massenmedien*, Leske + Budrich, **2002**.
- [7] S. Bechmann, Gotthard und Beck, *Zur gesellschaftlichen Wahrnehmung des anthropogenen Klimawandels und seiner möglichen Folgen*, Kap. 1, Veröffentlichungen des Instituts für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS), Frankfurt, 4. Aufl., **1997**, 119–157.
- [8] A. Engels, *Globaler Umweltdiskurs und lokale Umweltkrisen - Gesellschaft und anthropogener Klimawandel im Senegal*, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Soziologie, Institut für Wissenschafts- und Technikforschung, **1999**.
- [9] N. Leary, J. Adejuwon, V. Barros et al., *Climate Change and Adaption*, Earthscan, London, **2008**, ISBN 978-1-84407-470-9.
- [10] B. Ashourirad, P. Arab, T. Islamoglu et al., *A Cost-Effective Synthesis of Heteroatom-Doped Porous Carbons as Efficient CO₂ Sorbents*, J. Mater. Chem. A, **2016**.
- [11] S. Manabe und R. T. Wetherald, *On the Distribution of Climate Change Resulting from an Increase in CO₂ Content of the Atmosphere*, American Meteorology society, 37, **1980**, 99–118.
- [12] H. Bai, und A. C. Yeh, *Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 6, **1997**, 2490–2493.
- [13] R. S. Tol, *The marginal damage costs of carbon dioxide emissions: an assessment of the uncertainties*, Energy Policy, 33, 16, **2005**, 2064 – 2074.

- [14] J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy et al., *Efficacy of climate forcings*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 110, D18, **2005**.
- [15] *Intergovernmental Panel on Climate Change Fourth Assessment Report*, **2007**, URL http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf, Abgerufen am 28.08.2016.
- [16] W. Cramer, A. Bondeau, F. I. Woodward et al., *Global response of terrestrial ecosystem structure and function to CO₂ and climate change: results from six dynamic global vegetation models*, Global Change Biology, 7, 4, **2001**, 357–373.
- [17] P. Friedlingstein, R. A. Houghton, G. Marland et al., *Update on CO₂ emissions*, Nature Geoscience, 3, **2010**, 811–812.
- [18] B. Bolin und E. Eriksson, *changes in the carbon dioxide content of the atmosphere and sea due to fossil fuel combustion*, **1958**, International Meteorological Institute in Stockholm.
- [19] G. Marland und R. M. Rotty, *Carbon dioxide emissions from fossil fuels: a procedure for estimation and results for 1950–1982*, Tellus B, 36B, 4, **1984**, 232–261.
- [20] G. A. Reinhardt, *Energie- und CO₂-Bilanzierung nachwachsender Rohstoffe*, Vieweg+Teubner Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 2. Aufl., **1993**, ISBN 978-3-528-16501-7.
- [21] D. Archer, *Fate of fossil fuel CO₂ in geologic time*, Journal of Geophysical Research: Oceans, 110, C9, **2005**.
- [22] K. R. Gurney, D. L. Mendoza, Y. Zhou et al., *High Resolution Fossil Fuel Combustion CO₂ Emission Fluxes for the United States*, Environmental Science & Technology, 43, 14, **2009**, 5535–5541.
- [23] D. Archer, M. Eby, V. Brovkin et al., *Atmospheric Lifetime of Fossil Fuel Carbon Dioxide*, Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 37, 1, **2009**, 117–134.
- [24] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Energiedaten: Gesamtausgabe*, **2016**, Abgerufen am 04.09.2016.
- [25] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*, **2015**, Abgerufen am 04.09.2016.
- [26] World Energy Council, *Energy and the challenge of sustainability*, **2000**, Abgerufen am 04.09.2016.
- [27] Z. Chen und G. Chen, *An overview of energy consumption of the globalized world economy*, Energy Policy, 39, 10, **2011**, 5920 – 5928, Sustainability of biofuels.
- [28] M. K. Hubbert, *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*, **1956**, Spring Meeting of the Southern District Division of Production, American Petroleum Institute.



- [29] R. L. Hirsch, *Mitigation of maximum world oil production: Shortage scenarios*, Energy Policy, 36, 2, **2008**, 881 – 889.
- [30] R. L. Hirsch, *Peaking of World Oil Production: Recent Forecasts*, **2007**.
- [31] R. L. Hirsch, H. B. Roger und M. W. Robert, *Peaking Oil Production: Sooner Rather Than Later?*, Issues in science and technology, 21, 3, **2005**.
- [32] World Energy Council, *World Energy Resources*, **2013**.
- [33] R. Bentley, *Global oil & gas depletion: an overview*, Energy Policy, 30, 3, **2002**, 189 – 205.
- [34] F. Pischinger, *Motorische Verbrennung*, RWTH Aachen, **2001**, Abschlußbericht Sonderforschungsbereich 224.
- [35] J. B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, McGraw–Hill, Inc., New York, **1988**.
- [36] C. Schwarz und G. Merker, *Grundlagen Verbrennungsmotoren*, Motortechnische Zeitschrift (MTZ), Wiesbaden, **2012**, 6. Auflage.
- [37] J. Warnatz, U. Maas und R. Dibble, *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung Und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, Springer Berlin Heidelberg, **2001**, ISBN 9783540421283.
- [38] F. Payri, V. R. Bermúdez, B. Tormos und W. G. Linares, *Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts*, Atmospheric Environment, 43, 6, **2009**, 1273 – 1279.
- [39] Environmental Protection Agency (EPA), *All Federal Emission Standards*, Abgerufen am 30.08.2016.
- [40] California Air Resources Board (CARB), *The California Low-Emission Vehicle Regulations*, **2010**, Abgerufen am 30.08.2016.
- [41] Die Kommission der europäischen Gemeinschaften, *VERORDNUNG (EU) Nr. 582/2011 DER KOMMISSION vom 25. Mai 2011 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und zur Änderung der Anhänge I und III der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*, Amtsblatt der europäischen Union, **2011**.
- [42] Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union, *RICHTLINIE 2007/46/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 5. September 2007 zur Schaffung eines Rahmens für die Genehmigung von Kraftfahrzeugen und*

- Kraftfahrzeuganhängern sowie von Systemen, Bauteilen und selbstständigen technischen Einheiten für diese Fahrzeuge*, Amtsblatt der europäischen Union, **2007**.
- [43] Das europäische Parlament und der europäische Rat, *RICHTLINIE 2003/30/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTES UND DES RATES vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor*, Amtsblatt, **2003**.
- [44] R. Chatterjee, V. Sharma und S. Mukherjee, *The Environmental Impacts and Allocation Methods Used in LCA Studies of Vegetable Oil-Based Bio-diesels*, Waste and Biomass Valorization, 6, 4, **2015**, 579–603.
- [45] M. A. Elsayed, R. Matthews und N. D. Mortimer, *Carbon and energy balances for a range of biofuels options*, **2003**, Resources Research Unit, Sheffield Hallam University.
- [46] S. Zinoviev, F. Müller-Langer, P. Das et al., *Next-Generation Biofuels: Survey of Emerging Technologies and Sustainability Issues*, ChemSusChem, 3, 10, **2010**, 1106–1133.
- [47] G. A. Reinhardt und H. Helms, *Kraftstoffe der Zukunft*, Kap. 3, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**, ISBN 978-3-8351-9225-6, 78–87.
- [48] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Struktur des Energieverbrauchs Deutschland*, **2015**.
- [49] U.S. Energy Information Administration, EIA, *Energy consumption estimates by sector, 1949–2012*, **2016**.
- [50] International Energy Agency (IEA), *World energy Outlook*, **2010**.
- [51] Organisation Internationale des Constructeurs d’Automobiles, (OICA), *Anzahl registrierter Kraftfahrzeuge weltweit in den Jahren 2005 bis 2014*, **2016**.
- [52] VDI Technologiezentrum, *Zukunft des Autos*, **2008**.
- [53] World Energy Council, *Well-to-Wheel Analysis of future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context*, **2011**, URL http://iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/sites/iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/files/documents/wtw3_wtw_report_eurformat.pdf, Abgerufen am 04.09.2016.
- [54] Foley, Smith, Murphy und O. Gallachóir, Hg., *A Well-to-Wheel Analysis of electric Vehicles and Greenhouse Gas Savings*, Proceedings of the ITRN2011, **2011**.
- [55] O. van Vliet, A. S. Brouwer, T. Kuramochi, M. van den Broek und A. Faaij, *Energy use, cost and CO₂ emissions of electric cars*, Journal of Power Sources, 196, 4, **2011**, 2298 – 2310.



- [56] S. Campanari, G. Manzolini und F. G. de la Iglesia, *Energy analysis of electric vehicles using batteries or fuel cells through well-to-wheel driving cycle simulations*, Journal of Power Sources, 186, 2, **2009**, 464 – 477.
- [57] M. Lamping, T. Körfer und S. Pischinger, *Zusammenhang zwischen Schadstoffreduktion und Verbrauch bei Pkw-Dieselmotoren mit Direkteinspritzung*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 68, 1, **2007**, 50–57.
- [58] M. Lackner, F. Winter und B. Geringer, *Chemie im Motor: Verbrennungsmotoren versus Brennstoffzelle und Elektromotor*, Chemie in unserer Zeit, 39, 4, **2005**, 246–254.
- [59] Umweltbundesamt, *Umweltzonen in Deutschland*, **2016**, URL <http://gis.uba.de/website/umweltzonen/umweltzonen.php>, Abgerufen am 04.09.2016.
- [60] R. Fricke und M. Richter, *Katalytische Schadstoffreduktion in Autoabgasen*, Nachrichten aus der Chemie, 54, 5, **2006**, 520–523.
- [61] K. Borgeest, *Verbrennungsmotoren*, Kap. 2, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2016**, ISBN 978-3-658-10118-3, 5–32.
- [62] D. Petitjean, L. Bernadini, C. Middlemass und S. M. Shahes, *Advanced Gasoline Engine Turbocharging Technology for Fuel Economy Improvements*, SAE Technical Papers, **2004**.
- [63] A. Cairns, H. Blaxill und G. Irlam, *Exhaust Gas Recirculation for Improved Part and Full Load Fuel Economy in a Turbocharged Gasoline Engine*, SAE Technical Papers, **2006**.
- [64] M. Demirbas und M. Balat, *Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: A global perspective*, Energy Conversion and Management, 47, 15–16, **2006**, 2371 – 2381.
- [65] K. Gupta, A. Rehman und R. Sarviya, *Bio-fuels for the gas turbine: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 9, **2010**, 2946 – 2955.
- [66] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison et al., *The Path Forward for Biofuels and Biomaterials*, Science, 311, 5760, **2006**, 484–489.
- [67] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky und D. Tiffany, *Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels*, PNAS, 103, 30, **2006**, 11206–11210.
- [68] J. Adolf und P. Breloh, *Vermarktung von Biokraftstoffen – Potenziale, Akteure, Handlungsfelder*, Kap. 2, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, ISBN 978-3-642-55066-9, 35–63.

- [69] *Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften (Biokraftstoffquotengesetz – BioKraftQuG)*, **2006**.
- [70] S. Simon, M. Demmeler und A. Heißenhuber, *Bioenergie versus Ökolandbau: Flächenkonkurrenz als Entwicklungshemmnis?*, **2007**.
- [71] A. Vössing, *Brot oder Benzin Flächenkonkurrenz zwischen Lebensmitteln und nachwachsenden Rohstoffen*, *Naturschutz und Landschaftsplanung*, 39, 12, **2007**.
- [72] B. Babcock, *The Impact of US Biofuel Policies on Agricultural Price Levels and Volatility*, International Centre for Trade and Sustainable Development, 35, **2011**.
- [73] K. G. Cassman und A. J. Liska, *Food and fuel for all: realistic or foolish?*, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1, 1, **2007**, 18–23.
- [74] R. E. Sims, W. Mabee, J. N. Saddler und M. Taylor, *An overview of second generation biofuel technologies*, *Bioresource Technology*, 101, 6, **2010**, 1570 – 1580.
- [75] S. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout und A. K. Dalai, *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2, **2010**, 578 – 597.
- [76] M. Kaltschmitt, G. Reinhardt und T. Stelzer, *Life cycle analysis of biofuels under different environmental aspects*, *Biomass and Bioenergy*, 12, 2, **1997**, 121 – 134.
- [77] P. K. Swain, L. Das und S. Naik, *Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 9, **2011**, 4917 – 4933.
- [78] W. M. Verdegaal, S. Becker und C. von Olshausen, *Power-to-Liquids: Synthetisches Rohöl aus CO₂, Wasser und Sonne*, *Chemie Ingenieur Technik*, 87, 4, **2015**, 340–346.
- [79] Bundesanstalt für Straßenwesen, *Emissionsverbesserung durch GTL-Dieselmotoren*, VDI-Berichte, 1808, **2003**, 265–279.
- [80] A. Abu-Jrai, J. Rodríguez-Fernández, A. Tsolakis et al., *Performance, combustion and emissions of a diesel engine operated with reformed EGR. Comparison of diesel and GtL fuelling*, *Fuel*, 88, 6, **2009**, 1031 – 1041.
- [81] M. Oguma, S. Goto und Z. Chen, *Fuel Characteristics Evaluation of GTL for DI Diesel Engine*, SAE Technical Paper, **2004**.
- [82] A. Hassaneen, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schroeder und J. Krahl, *Fuel economy and emission characteristics of Gas-to-Liquid (GTL) and Rapeseed Methyl Ester (RME) as alternative fuels for diesel engines*, *Fuel*, 97, **2012**, 125 – 130.



- [83] International Energy Agency, *World Energy Outlook*, **2015**.
- [84] Kraftfahrzeugbundesamt, *Der Fahrzeugbestand am 1. Januar 2016*, **2016**, Pressemitteilung Nr. 8/2016.
- [85] US Environmental Protection Agency (EPA), **2015**, URL <https://www.epa.gov/vw>, Abgerufen am 05.09.2016.
- [86] G. S. Forman, T. E. Hahn und S. D. Jensen, *Greenhouse Gas Emission Evaluation of the GTL Pathway*, *Environmental Science & Technology*, 45, 20, **2011**, 9084–9092.
- [87] B. H. Davis und M. L. Occeli, Hg., *Fischer–Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis*, Bd. 11, Elsevier, Amsterdam, **2007**, ISBN 978-0-444-52221-4.
- [88] Y. B. Zeldovich, *The Oxidation of Nitrogen in combustion and explosions*, *Acta Physico Chemica*, 21, 4, **1946**, 577–628.
- [89] A. Maiboom und X. Tauzia, *NO_x and PM emissions reduction on an automotive HSDI Diesel engine with water-in-diesel emulsion and EGR: An experimental study*, *Fuel*, 90, 11, **2011**, 3179 – 3192.
- [90] A. Lif und K. Holmberg, *Water-in-diesel emulsions and related systems*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, **2006**, 231 – 239, Special Issue in Honor of Dr. K. L. Mittal.
- [91] E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, 101. Aufl., **1995**, ISBN 978-3-11-017770-1.
- [92] I. Cornet und W. E. Nero, *Emulsified Fuels in Compression Ignition Engines*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 47, 10, **1955**, 2133–2141.
- [93] A. M. Rothrock, A. Kresk Jr. und A. W. Jones, *The Induction of water to the inlet Air a means of internal cooling in Aircraft–Engine cylinders*, **1943**, A Study of NACA and NASA published information of pertinence in the design of light aircraft.
- [94] H. Robinson, *Injection control system*, **1948**, US Patent 2,445,337.
- [95] G. Eckert und F. McCoy, *Process of preparing novel micro emulsions*, **1975**, US Patent 3,876,391.
- [96] A. Feuerman, *Gasoline-water emulsion*, **1979**, US Patent 4,158,551.
- [97] G. Boehmke, *Motor fuels and furnace oils, preparation thereof and their application*, **1980**, EP Patent App. EP19,790,104,804.
- [98] G. Boehmke, *Aqueous hydrocarbon fuel containing alkylene oxide-carboxylic acid amide emulsifier*, **1982**, CA Patent 1,137,751.

- [99] A. Schwab, *Diesel fuel-aqueous alcohol microemulsions*, **1984**, US Patent 4,451,265.
- [100] A. Schwab und E. Pryde, *Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with trialkylamine surfactant as alternative fuel for diesel engines*, **1984**, US Patent 4,451,267.
- [101] A. Schwab und E. Pryde, *Microemulsions from vegetable oil and lower alcohol with octanol surfactant as alternative fuel for diesel engines*, **1985**, US Patent 4,557,734.
- [102] M. Davis und R. Sung, *Clear stable gasoline-alcohol-water motor fuel composition*, **1986**, US Patent 4,599,088.
- [103] E. Hazbun, S. Schon und R. Grey, *Microemulsion fuel system*, **1988**, US Patent 4,744,796.
- [104] J. Bock, M. Robbins, S. Pace et al., *Microemulsion diesel fuel compositions and method of use*, **1992**, CA Patent App. CA 2,048,906.
- [105] A. Aslachanov, J. Ortmann, L. Schwarzmann und V. Surgaj, *Fuel for internal combustion engines*, **1994**, DE Patent App. DE19,934,307,943.
- [106] A. Velji, E. Eichel, W. Remmels und F. Haug, *Dieselmotoren erfüllen mit Wassereinspritzung zukünftige NO_x - und Rußwerte*, MTZ, 57, **1996**.
- [107] M. Selim und S. Elfeky, *Effects of diesel/water emulsion on heat flow and thermal loading in a precombustion chamber diesel engine*, Applied Thermal Engineering, 21, 15, **2001**, 1565 – 1582.
- [108] T. Kadota und H. Yamasaki, *Recent advances in the combustion of water fuel emulsion*, Progress in Energy and Combustion Science, 28, 5, **2002**, 385 – 404.
- [109] D. Wenzel, *Composition as an additive to create clear stable solutions and microemulsions with a combustible liquid fuel to improve combustion*, **2003**, US Patent App. 10/027,902.
- [110] E. Marelli, *Fuel for diesel engines in microemulsion form and method for preparing the same*, **2005**, EP Patent App. EP20,050,003,206.
- [111] R. Ochoterena, A. Lif, M. Nydén, S. Andersson und I. Denbratt, *Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels*, Fuel, 89, 1, **2010**, 122 – 132.
- [112] C. Simon und R. Pauls, *Experimentelle Untersuchungen des Einflusses der geschichteten Wassereinspritzung auf das Betriebsverhalten eines direkteinspritzenden Dieselmotors, insbesondere vor dem Hintergrund der NO_x - und Rußbildung*, **2002**, Forum für Partikelemissionen, Historisches Straßenbahn-Depot in Nürnberg.



- [113] R. Pauls und C. Simon, *Einfluss der geschichteten Wassereinspritzung auf das Abgas- und Verbrauchsverhalten eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 65, 1, **2004**, 49–55.
- [114] C. Simon und R. Strey, *Ruß- und NO_x-Reduktion dank Dieseldieselkraftstoff-Wasser-Mikroemulsion*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 66, 6, **2005**.
- [115] H. Dörksen, A. Weißgerber und C. Simon, *Vorgelagerte Kraftstoffmenge bei geschichteter Diesel-Wasser-Einspritzung*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 68, 1, **2007**, 58–64.
- [116] C. Simon, B.-C. Will, H. Dörksen und C. Mengel, *Erzeugung und Einspritzung von Diesel-Wasser-Emulsionen*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 71, 7, **2010**, 516–523.
- [117] C. Simon, H. Dörksen und H. Dornbusch, *Schadstoffreduzierung durch Diesel-Wasser-Emulsionen*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 74, 1, **2013**, 72–77.
- [118] C. Simon und H. Dörksen, *Schadstoffreduzierungspotenzial unterschiedlicher Diesel-Wasser-Emulsionen*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 77, 3, **2016**, 76–83.
- [119] P. Dittmann, H. Dörksen, D. Steiding und F. Kremer, *Einfluss von Mikroemulsionen auf die dieselmotorische Verbrennung*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 76, 4, **2015**, 60–67.
- [120] R. Strey, A. Nawrath und T. Sottmann, *Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff*, **2006**, EP Patent App. EP20,040,766,373.
- [121] A. Nawrath, *Schadstoffarme und effiziente Verbrennung von Kraftstoffen in Form von Mikroemulsionen*, Dissertation, Universität zu Köln, Physikalische Chemie, **2006**.
- [122] L. Bemert, *Mikroemulsionen als alternative Kraftstoffe*, Dissertation, Universität zu Köln, Physikalische Chemie, **2009**.
- [123] R. Strey, T. Sottmann, A. Nawrath et al., *Biohydrofuel compositions*, **2010**, WO Patent App. PCT/EP2010/056,871.
- [124] L. Bermert, H. Doerksen, C. Simon und R. Strey, *Verfahren zur In-Situ-Herstellung von Treibstoff-Wasser-Gemischen in Verbrennungsmotoren A method for in-situ production of fuel-water mixtures in internal combustion engines*, **2011**, DE Patent App. DE200,910,048,223.
- [125] K. Rottländer, *Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden als alternative Kraftstoffe*, Dissertation, Universität zu Köln, Physikalische Chemie, **2007**.
- [126] P. Wulff, *On the Phase Behaviour, Structure and Emissions of Water-Fuel Microemulsions*, Dissertation, Universität zu Köln, Physikalische Chemie, **2011**.

- [127] L. Menger, *Optimierung von wasserhaltigen Kraftstoffen und deren Emissionsbewertung unter realitätsnahen Bedingungen*, Dissertation, Universität zu Köln, Physikalische Chemie, **2013**.
- [128] S. Maleknia, *Green Microemulsions and Nanoemulsions as Alternative Fuels*, Dissertation, Universität zu Köln, Physikalische Chemie, **2014**.
- [129] D. Steiding, *Anforderungsoptimierte Formulierung von wasserhaltigen Mikroemulsionskraftstoffen und deren Emissionsverhalten*, Dissertation, Universität zu Köln, Physikalische Chemie, **2015**.
- [130] A. Matheus, D. Ryan, T. Daly und D. e. a. Langer, *Effects of PuriNOxTM Water-Diesel Fuel Emulsions on Emissions and Fuel Economy in a Heavy-Duty Diesel Engine*, SAE Technical Paper, **2002**, SAE Technical Paper 2002-01-2891.
- [131] F. Barnaud, P. Schmelzle und P. Schulz, *AQUAZOLETM: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications*, SAE Technical Paper, **2000**, SAE Technical Paper 2000-01-1861.
- [132] Exomission, *KWEgen3*, URL <http://www.exomission.de/index.php/uebersicht>, Abgerufen am 01.09.2016.
- [133] E. Jakush, G. Coleman, D. Endicott und A. Nikolov, *Stabile invert fuel emulsion compositions and method of making*, **2004**, US Patent App. 10/766,686.
- [134] J. Mougel, O. Alvarez, C. Baravian et al., *Aging of an unstable w/o gel emulsion with a nonionic surfactant*, *Rheologica Acta*, 45, 5, **2006**, 555–560.
- [135] P. Heunemann, *Fundamental Research and Functionalisation of Nanoemulsions in Respect to Low-Energy Formation Processes*, Dissertation, Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften – der Technischen Universität Berlin, **2012**.
- [136] T. F. Tadros, *Emulsion Science and Technology: A General Introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, ISBN 9783527626564, 1–56.
- [137] M. E. Abdel-Raouf, *Crude Oil Emulsions – Composition stability and characterization*, InTech, Rijeka, **2012**, ISBN 978-953-51-0220-5, Chapter 10.
- [138] G. Lee und T. Tadros, *Formation and stability of emulsions produced by dilution of emulsifiable concentrates. Part I. An investigation of the dispersion on dilution of emulsifiable concentrates containing cationic and non-ionic surfactants*, *Colloids and Surfaces*, 5, 2, **1982**, 105 – 115.
- [139] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena und C. Solans, *Formation and stability of nanoemulsions*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 108–109, **2004**, 303 – 318, *Emulsions, From Fundamentals to Practical Applications*.



- [140] A. Desrumaux und J. Marcand, *Formation of sunflower oil emulsions stabilized by whey proteins with high-pressure homogenization (up to 350 MPa): effect of pressure on emulsion characteristics*, International Journal of Food Science & Technology, 37, 3, **2002**, 263–269.
- [141] J. R. Milton und J. K. Kunjappu, *Surfactants and Anterfacial Phenomena*, Wiley, New Jersey, 4. Aufl., **2012**, ISBN 978-0-470-54194-4.
- [142] T. Sottmann und R. Strey, *Shape Similarities of Ultra-Low Interfacial Tension Curves in Ternary Microemulsion Systems of the Water-Alkane- C_iE_j Type*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 100, 3, **1996**, 237–241.
- [143] T. Sottmann und R. Strey, *Ultralow interfacial tensions in water- n -alkane-surfactant systems*, The Journal of Chemical Physics, 106, 20, **1997**, 8606–8615.
- [144] W. C. Griffin, *Classification of surface-active agents by „HLB“*, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1, 5, **1949**, 311–326.
- [145] J. T. Davis, *A quantitative kinetic theory of emulsion type I. physical chemistry of the emulsifying agent*, **1957**.
- [146] J. H. Schulman, W. Stoeckenius und L. M. Prince, *Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy*, The Journal of Physical Chemistry, 63, 10, **1959**, 1677–1680.
- [147] M. Kahlweit und R. Strey, *Phase Behavior of Ternary Systems of the Type H_2O – Oil – Nonionic Amphiphile (Microemulsions)*, Angewandte Chemie International Edition in English, 24, 8, **1985**, 654–668.
- [148] R. Strey, *Microemulsion microstructure and interfacial curvature*, Colloid and Polymer Science, 272, 8, **1994**, 1005–1019.
- [149] T. Sottmann und R. Strey, *Microemulsions. In: Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Heidelberg, **2005**, ISBN 9780124605244.
- [150] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman et al., *General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 1*, Langmuir, 4, 3, **1988**, 499–511.
- [151] M. Kahlweit, R. Strey und G. Busse, *Microemulsions: a qualitative thermodynamic approach*, The Journal of Physical Chemistry, 94, 10, **1990**, 3881–3894.
- [152] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomaecker und D. Haase, *General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2*, Langmuir, 5, 2, **1989**, 305–315.

- [153] M. Kahlweit, R. Strey und P. Firman, *Search for tricritical points in ternary systems: water-oil-nonionic amphiphile*, The Journal of Physical Chemistry, 90, 4, **1986**, 671–677.
- [154] P. A. Winsor, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Bd. IX, Butterworths Scientific Publ. Ltd., London, 1. Aufl., **1954**.
- [155] P. A. Winsor, *Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes*, Trans. Faraday Soc., 44, **1948**, 376–398.
- [156] A. Kabalnov, und J. Weers, *Macroemulsion Stability within the Winsor III Region: Theory versus Experiment*, Langmuir, 12, 8, **1996**, 1931–1935.
- [157] M. Kahlweit, R. Strey und G. Busse, *Weakly to strongly structured mixtures*, Phys. Rev. E, 47, **1993**, 4197–4209.
- [158] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase et al., *How to study microemulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, 118, 2, **1987**, 436 – 453.
- [159] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann und R. Strey, *On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant*, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, **1999**, 4299–4306.
- [160] T. Sottmann und R. Strey, *Evidence of corresponding states in ternary microemulsions of water - alkane - C_iE_j* , Journal of Physics: Condensed Matter, 8, 25A, **1996**, A39.
- [161] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase und P. Firman, *Properties of the three-phase bodies in water-oil-nonionic amphiphile mixtures*, Langmuir, 4, 4, **1988**, 785–790.
- [162] M. H. G. M. Penders und R. Strey, *Phase Behavior of the Quaternary System H_2O/n -octane/ C_8E_5/n -octanol: Role of the Alcohol in Microemulsions*, The Journal of Physical Chemistry, 99, 25, **1995**, 10313–10318.
- [163] B. Jakobs, T. Sottmann und R. Strey, *Efficiency boosting with amphiphilic block copolymers - a new approach to microemulsion formulation*, Tenside Surfact. Det., 37, 6, **2000**, 357.
- [164] M. Kahlweit und R. Strey, *Phase behavior of quinary systems: tracing the three-phase body*, The Journal of Physical Chemistry, 91, 6, **1987**, 1553–1557.
- [165] M. Kahlweit, R. Strey und G. Busse, *Effect of alcohols on the phase behavior of microemulsions*, The Journal of Physical Chemistry, 95, 13, **1991**, 5344–5352.
- [166] R. Strey und M. Jonstroemer, *Role of medium-chain alcohols in interfacial films of nonionic microemulsions*, The Journal of Physical Chemistry, 96, 11, **1992**, 4537–4542.
- [167] S. Murgia, M. Monduzzi und B. W. Ninham, *Hofmeister effects in cationic microemulsions*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 9, 1–2, **2004**, 102 – 106.



- [168] M. Kahlweit, R. Strey und D. Haase, *Phase behavior of multicomponent systems water-oil-amphiphile-electrolyte. 3*, The Journal of Physical Chemistry, 89, 1, **1985**, 163–171.
- [169] L. Bermert, H. Doerksen, C. Simon und R. Strey, *Verfahren zur In-Situ-Herstellung von Treibstoff-Wasser-Gemischen in Verbrennungsmotoren*, **2011**, DE Patent App. DE200,910,048,223.
- [170] L. Kramer, *Überkritische Kohlenstoffdioxid-Mikroemulsionen als Vorstufen für Nanoschäume - Darstellung, Charakterisierung und Nanostruktur*, Dissertation, Phys. Chem., Mat. nat. Fakultät, Universität zu Köln, **2008**.
- [171] R. Strey, W. Jahn, G. Porte und P. Bassereau, *Freeze fracture electron microscopy of dilute lamellar and anomalous isotropic (L3) phases*, Langmuir, 6, 11, **1990**, 1635–1639.
- [172] D. Fennel Evans und H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, Wiley-VCH, 2. Aufl., **1999**, ISBN 978-0-471-24247-5.
- [173] T. Sottmann und R. Strey, *Microemulsions of Interface and Colloid Science*, Academic Press, **2005**, ISBN 9780124605305, Chapter V: Microemulsions.
- [174] J. N. Israelachvili, Hg., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego, third edition Aufl., **2011**, ISBN 978-0-12-375182-9.
- [175] S. H. Chen, S. L. Chang und R. Strey, *On the interpretation of scattering peaks from bicontinuous microemulsions*, Steinkopff, Darmstadt, **1990**, ISBN 978-3-7985-1687-8.
- [176] W. H. Wade, J. C. Morgan, R. S. Schechter, J. K. Jacobson und J. L. Salager, *Interfacial Tension and Phase Behavior of Surfactant Systems*, Society of Petroleum Engineers, 18, 4, **1978**.
- [177] H. Kunieda und K. Shinoda, *Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of nonionic surfactants. I. Multisurfactant systems*, Journal of Colloid and Interface Science, 107, 1, **1985**, 107 – 121.
- [178] K. Kluge, C. Stubenrauch, Sottmann, T. und R. Strey, *Temperature-insensitive microemulsions formulated from octyl monoglucoside and alcohols: potential candidates for practical applications*, Tenside Surfact. Det., 38, 1, **2001**, 30 – 40.
- [179] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar und M. Garcia-Celma, *Nano-emulsions*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 10, 3–4, **2005**, 102 – 110.
- [180] N. Usón, M. Garcia und C. Solans, *Formation of water-in-oil (W/O) nano-emulsions in a water/mixed non-ionic surfactant/oil systems prepared by a low-energy emulsification*



- method*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 250, 1–3, **2004**, 415 – 421, In honour of the 250th volume of Colloid and Surfaces A and the 25th Anniversary of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS).
- [181] P. Ševčíková, V. Kašpárková, P. Vltavská und J. Krejčí, *On the preparation and characterization of nanoemulsions produced by phase inversion emulsification*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 410, **2012**, 130 – 135.
- [182] M. Porras, C. Solans, C. González et al., *Studies of formation of W/O nano-emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 249, 1–3, **2004**, 115 – 118, 1st International Meeting on Applied Physics.
- [183] A. M. Al-Sabagh, M. M. Emar, M. R. Noor El-Din und W. R. Aly, *Formation of water-in-diesel oil nano-emulsions using high energy method and studying some of their surface active properties*, Egyptian Journal of Petroleum, 20, 2, **2011**, 17 – 23.
- [184] M. R. Noor El-Din und A. M. Al-Sabagh, *Preparation of Water-in-Hexane Nanoemulsions Using Low Energy Emulsification Method*, Journal of Dispersion Science and Technology, 33, 1, **2012**, 68–74.
- [185] A. M. Al-Sabagh, M. M. Emar, M. R. Noor El-Din und W. R. Aly, *Water-in-Diesel Fuel Nanoemulsions Prepared by High Energy: Emulsion Drop Size and Stability, and Emission Characteristics*, Journal of Surfactants and Detergents, 15, 2, **2012**, 139–145.
- [186] N. Anton und P. Saulnier, *Adhesive water-in-oil nano-emulsions generated by the phase inversion temperature method*, Soft Matter, 9, **2013**, 6465–6474.
- [187] T. Delmas, H. Piraux, A.-C. Couffin et al., *How To Prepare and Stabilize Very Small Nanoemulsions*, Langmuir, 27, 5, **2011**, 1683–1692, PMID: 21226496.
- [188] A. Forgiarini, J. Esquena, C. González, und C. Solans, *Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature*, Langmuir, 17, 7, **2001**, 2076–2083.
- [189] M. El-Aasser, C. Lack, Y. Choi et al., *Interfacial aspects of miniemulsions and miniemulsion polymers*, Colloids and Surfaces, 12, **1984**, 79 – 97.
- [190] M. Antonietti und K. Landfester, *Polyreactions in miniemulsions*, Progress in Polymer Science, 27, 4, **2002**, 689 – 757.
- [191] K. Landfester, *The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions*, Advanced Materials, 13, 10, **2001**, 765–768.



