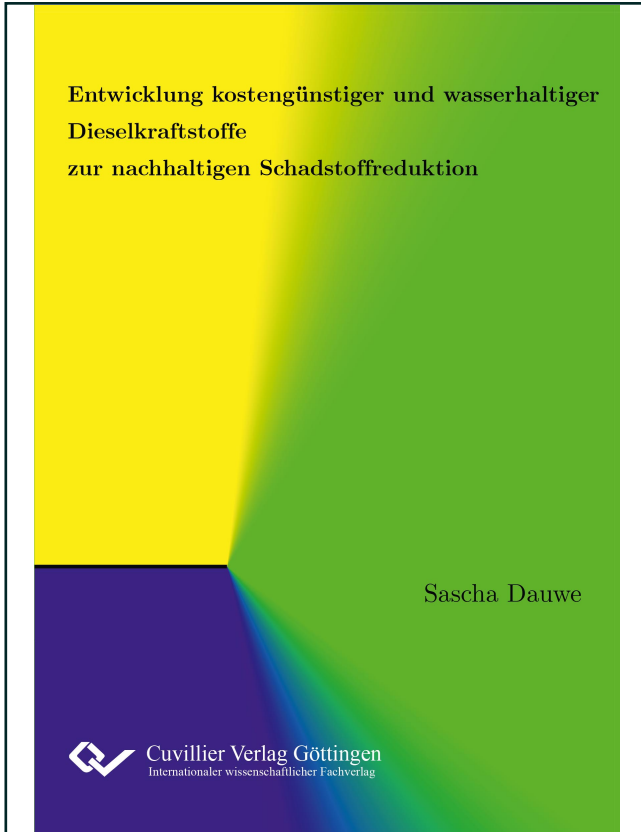




Sascha Dauwe (Autor)
**Entwicklung kostengünstiger und wasserhaltiger
Dieselkraftstoffe zur nachhaltigen Schadstoffreduktion**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7561>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

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 postuliert *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 Diesebasis 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 Dieselemulsionen 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.

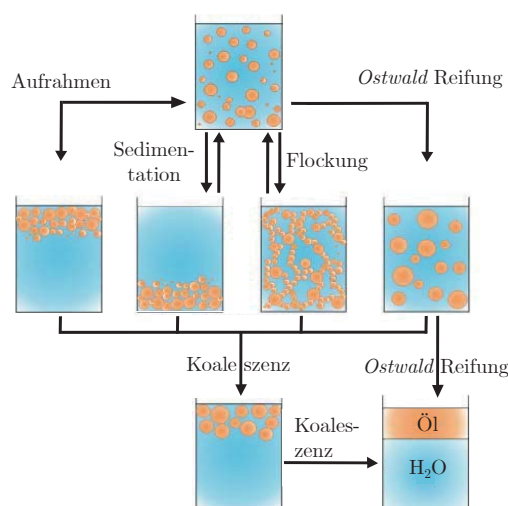


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von möglichen Alterungsprozessen in Emulsionen. Die Alterung von Emulsionen geschieht anhand verschiedener Prozesse, die zeitgleich oder auch nacheinander ablaufen können und zum Teil reversibel sind. Es werden fünf Prozesse unterschieden: Aufrahmung, Sedimentation, 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.

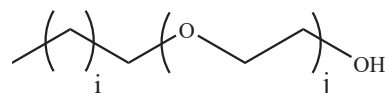


Abbildung 2.2: Struktur eines nichtionischen Tensids (*n*-Alkylpolyglykoether). Der Index „i“ gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome an und der Index „j“ die Anzahl der Ethoxygruppen.

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.

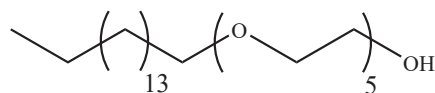


Abbildung 2.3: Struktur des nichtionischen Tensids Hexaethylglykollhexadecylether (C_{16}E_6).

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

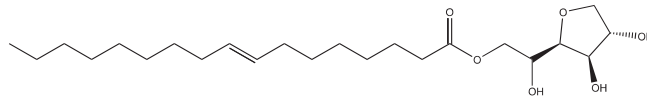


Abbildung 2.4: Struktur des nichtionischen Tensids Sorbitanmonooleat (SMO).

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.

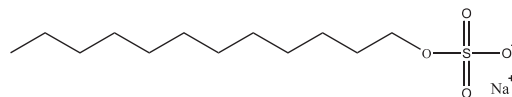


Abbildung 2.5: Struktur des anionischen Tensids Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) mit anionischer Kopfgruppe und positivem Gegenion sowie hydrophober Alkylkette.

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.

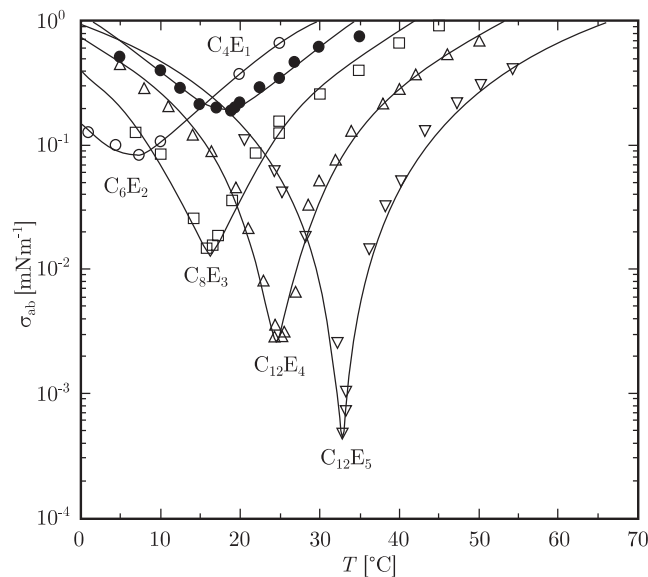


Abbildung 2.6: Temperaturabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung σ im System Wasser – *n*-Octan – C_iE_j . (Entnommen aus^[91,142,143] und modifiziert.)

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.

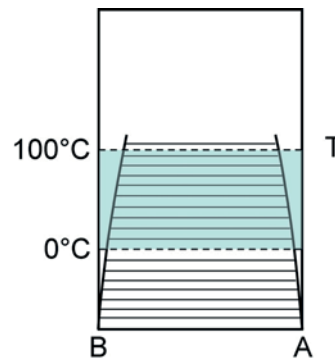


Abbildung 2.7: Phasenverhalten des binären Systems der hydrophilen Komponente A und der hydrophoben Komponente B. Die beiden Komponenten sind effektiv nicht mit einander mischbar. Der kritische Punkt liegt oberhalb des Siedepunkts der Mischung. (Entnommen aus^[147,150,151], modifiziert von A. Klemmer.)

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 .

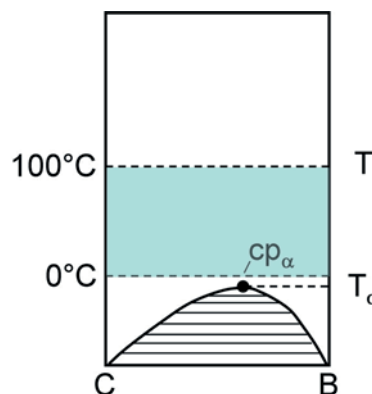


Abbildung 2.8: Phasenverhalten des binären Systems der hydrophoben Komponente B und der nichtionischen amphiphilen Komponente C. Das System weist eine untere Mischungslücke auf, die sich am oberen kritischen Punkt cp_α bei der Temperatur T_α schließt. Je nach Beschaffenheit der Komponente C befindet 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.

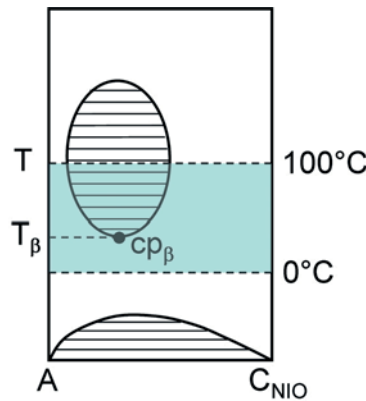


Abbildung 2.9: Phasenverhalten des binären Systems der hydrophilen Komponente A und der nichtionischen amphiphilen Komponente C. Das System weist zwei Mischungslücken auf, eine untere, die deutlich unterhalb von 0 °C liegt, sowie eine obere mit unterem kritischen Punkt cp_β bei T_α . Bei sehr hohen Temperaturen 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).

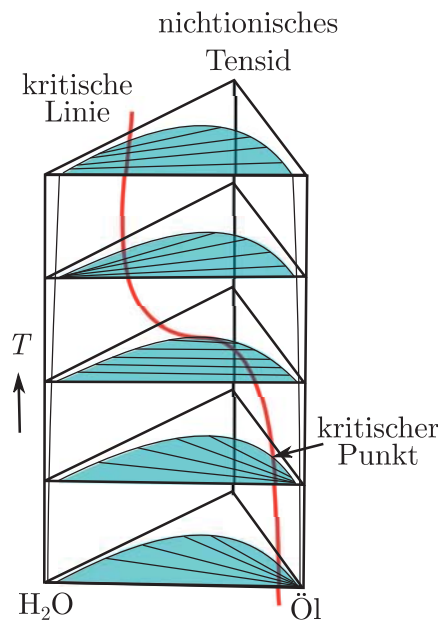


Abbildung 2.10: Anordnung der drei binären Mischungssystem (Wasser – Öl, Wasser – nichtionisches Tensid und Öl – nichtionisches Tensid) zu einem Phasenprisma mit der Temperatur T als Ordinate. Die rote Linie stellt den Verlauf der kritischen Punkte als Funktion der Temperatur T dar. Die eingezeichneten 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].

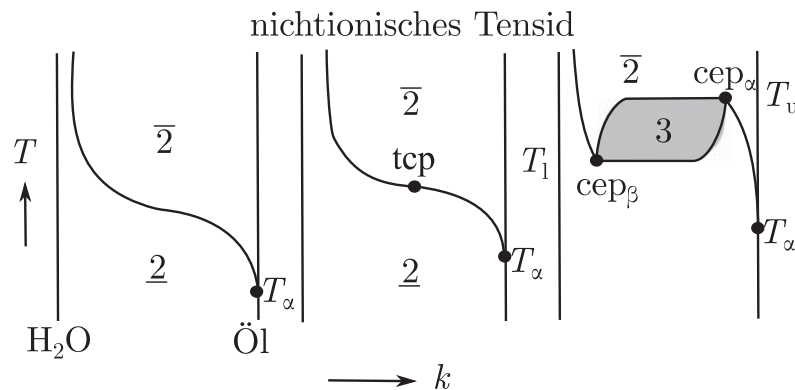


Abbildung 2.11: Entstehung des Dreiphasengebiets durch „Aufbrechen“ der kritischen Linie am trikritischen Punkt tcp als Funktion der Alkylkettenlänge k des Öls in einem System mit nichtionischem Tensid. Das Dreiphasengebiet wird durch den unteren kritischen Endpunkt cep_β bei der Temperatur T_1 und dem 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.

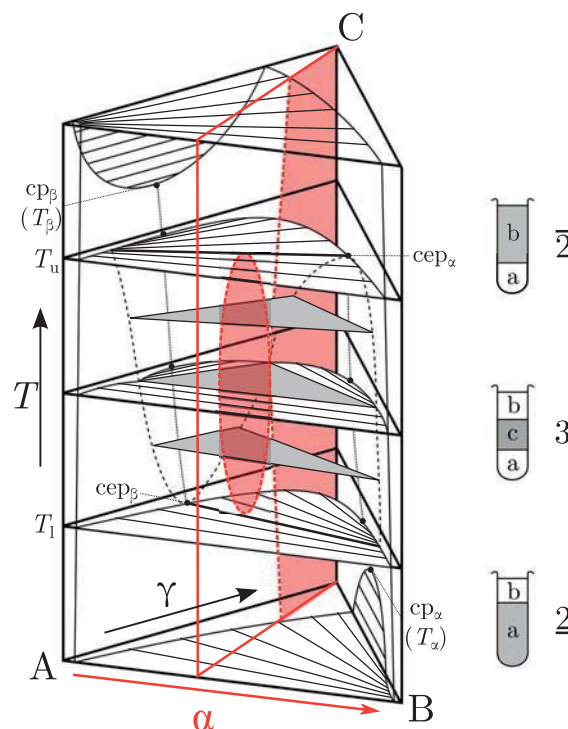


Abbildung 2.12: Gibbsches Phasenprisma des Systems Wasser (A) – Öl(B) – nichtionisches Tensid (C) mit der Temperatur T als Ordinate. Eingezeichnet sind die kritische Linie mit den kritischen Punkten, das Dreiphasengebiet sowie isotherme Schnitte durch das Phasenprisma als Dreiecke. Bei einem konstanten 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