

1.3 Stand der Technik

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

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

¹⁹ Dörfler, 2002.

²⁰ Cornet and Nero, 1955.

²¹ Velji, Eichel, Rimmels and Haug, 1996.

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

Emulsionen

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

²³ Feuerman, 1979.

²⁴ Boehmke, 1980.

²⁵ Boehmke, 1982.

²⁶ Alliger, 1981.

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

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

²⁹ Gunnerman, 1998.

³⁰ Genova, Blute and Pappa, 1992.

³¹ Genova and Pappa, 1993.

³² Aslachanov, Ortmann, Schwarzmann and Surgaj, 1994.

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

Mikroemulsionen

Mikroemulsionen aus Benzin, Kerosin, Diesel und Heizöl mit wasserlöslichen oktanzahlverbessernden und gefrierpunktniedrigenden Additiven und Tensidmischungen aus Salzen der Fettsäuren und Polyalkanolaminen, sowie nichtionischen Polyoxyalkylaten mit Nonylphenolen, Fettsäureamiden und Sorbitanestern wurden 1971 von *McCoy et al.* patentiert³⁷. Beachtenswert sind auch Kraftstoffentwicklungen mit geringen Wasser- und hohen Alkoholanteilen von *Bourrel et al.* von 1982³⁸, an denen der Konzern ELF Aquitaine beteiligt war. Später testete der Konzern wasserhaltige Diesel-Emulsionen in Bus- und LKW-Flotten in mehreren französischen Städten wie Paris, Lion und Chambéry sowie anschließend in Berlin und führte das Produkt Aquazole für den Schwerlastverkehr bis 1999 zur Marktreife⁴⁴. *Schwab* entwickelte 1984 tieftemperaturstabile Wasser-Diesel

³³ Daly, Mullay and Schiferl, 2002.

³⁴ Martin, 2003.

³⁵ Jakush, Coleman, Endicott and Nikolov, 2004.

³⁶ Van de Berg, Lif and Uneback, 2007.

³⁷ McCoy and Eckert, 1975.

³⁸ Bourrel, Sanchez and Soula, 1982.

³⁹ Schwab, 1984.

⁴⁰ Schwab and Pryde, 1984.

⁴¹ Schwab and Pryde, 1985.

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

1.4 Zielsetzung

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

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

⁴⁴ Schmelzle, Bernaud and Schulz, 2000.

⁴⁵ Hazbun, Schon and Grey, 1988.

⁴⁶ Davis and Sung, 1986.

⁴⁷ Wenzel, 2003.

⁴⁸ Akhmed, 2003.

⁴⁹ Lif, 2004.

⁵⁰ Martin, 2007.

⁵¹ Nawrath, 2007.

⁵² Rottländer, 2007.

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

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

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

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mikroemulsionen

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

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

⁵³ Strey, 1994.

2.1.1 Das Phasenverhalten

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

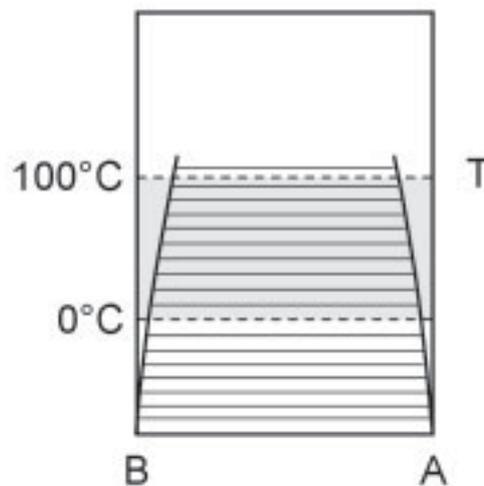


Abbildung 2-1: Die Mischungslücke des binären Systems Wasser (A) – Öl (B) ⁵⁴.

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

⁵⁴

Kahlweit and Strey, 1985.