

1 EINLEITUNG

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

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

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

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

1.1 Wasserhaltige Treibstoffe

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

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

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

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

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

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

1.2 Thermodynamisch stabile Mikroemulsionen

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

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

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

1.3 Zielstellung

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

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

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

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