

Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden als alternative Kraftstoffe

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Klaus Rottländer

aus Köln

Berichtersteller:

Prof. Dr. Reinhard Strey

PD. Dr. Thomas Kraska

Tag der Prüfung: 27.11.2007

meiner Frau Britta

Kurzzusammenfassung

Fein verteiltes Wasser in Kraftstoffen wie Diesel, Pflanzenöl oder Biodiesel reduziert den Schadstoffausstoß bei Dieselmotoren zum Teil erheblich. Stand der Technik sind Kraftstoff-Emulsionen, deren Produktion einen hohen Energieaufwand benötigt und kostenintensiv ist. Koagulation, Oswaldreifung und Sedimentation führen über kurz oder lang zu Phasenseparation in eine wasserreiche und eine kraftstoffreiche Phase. Langzeitstabilität, Kosteneffektivität und Temperaturstabilität sind jedoch Grundvoraussetzungen für einen erfolgreichen Einsatz wasserhaltiger Kraftstoffe. Mikroemulsionen erfüllen per se diese Voraussetzungen und erlauben darüber hinaus die Solubilisierung eines frei wählbaren Wasseranteils. Temperaturinvariante und effiziente Mikroemulsionen des Typs Wasser/Additiv - Kraftstoff - Tensid wurden unter Verwendung von effizienten und kostengünstigen Fettsäuren und deren Salzen formuliert. Aufgrund der in bikontinuierlichen Mikroemulsionen vorliegenden interpenetrierenden Wasser- und Öldomänen, sind Wasser und Kraftstoff optimal ineinander dispergiert. Diese Tatsache wirkt sich positiv auf den Verbrennungsprozess aus. Messungen an einem Motorenprüfstand der Fachhochschule Trier zeigten eine Reduktion des Rußausstoßes von bis zu 97%, sowie eine Reduktion des NOx Ausstoßes von bis zu 80% bei einer Steigerung der Effizienz der Verbrennung um bis zu 7%. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls das Phasenverhalten einschwänziger ionischer Tenside charakterisiert. Mikroemulsionen des Typs Wasser/Salz – Öl – anionisches und/oder kationisches Tensid wurden erstmals ohne Cotensid formuliert.

Abstract

Water being dispersed in fossil fuels like Diesel or biogenous fuels like vegetable oil or biodiesel is known to reduce the pollutant emission of engines dramatically. State-of-the-art are fuel emulsions. The production of emulsions is energy consuming and cost-intensive. Due to coagulation, Oswald ripening and sedimentation emulsions phase separate after a certain period of time. However, long-term stability, cost-effectiveness and temperature insensitivity are preconditions for a successful application of water-based fuels. Microemulsions per se fulfill these preconditions and furthermore allow the solubilization of arbitrary amounts of water. Temperature insensitive and efficient systems of type water/additive - fuel – surfactant have been formulated using fatty acids and their salts as efficient and cost-effective surfactants. Due to the interpenetration of water- and oil-domains on nanometer scale, bicontinuous microemulsions ensure the optimal dispersion of water and fuel compared to conventional water-fuel mixtures having a positive influence on the combustion. Measurements at an engine test-bench revealed that soot emissions was found to be reduced by up to 97% and NO_x emission by up to 80% at combustion efficiency increases of up to 7 %. In the context of this work the phase behavior of single-chain ionic surfactants of type fatty acid salt and alkyl ammonium salt was characterized. For the first time microemulsions of type water/salt – oil – anionic and/or cationic surfactant have been formulated without cosurfactant.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 2003 bis zum September 2007 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. Reinhard Strey durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich für das interessante Thema, die Denkanstöße, die Diskussionen und das Vertrauen danken sowie für die Möglichkeiten die Ergebnisse auf Tagungen präsentieren und diskutieren zu können.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Thomas Sottmann für die kameradschaftliche Zusammenarbeit, unermüdliche Unterstützung und wissenschaftliche Anregungen.

Herrn Prof. Simon von der Fachhochschule Trier möchte ich für die Möglichkeit danken an seinem Motorenprüfstand Messungen durchführen zu dürfen. Ohne die unkomplizierte Zusammenarbeit wären einige Teile der Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn PD. Dr. Thomas Kraska danke ich für die Übernahme des Coreferats und Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die Übernahme de Prüfungsvorsitzes.

Herrn Belkoura danke ich für die Einführung in die Elektronenmikroskopie. Herrn Dipl.-Ing. W. Röhl und Herrn H. Metzner samt feinmechanischer Werkstatt danke ich für Hilfe bei technischen und apparativen Problemen.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Strey für die freundliche Aufnahme und das kameradschaftliche Miteinander. Besonders bedanken möchte ich an dieser Stelle bei Frau Natalie Buchavzov, Herrn Lorenz Kramer, Herrn Dr. Michael Schwan, Frau Lada Bemert und vor allem Frau Dr. Sandra Engelskirchen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Frau für die fortwährende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Wasser im Verbrennungsprozess | 3 |
| 1.2 Mikroemulsionen | 5 |
| 1.3 Hydrofuel – Stand der Technik | 7 |
| 1.4 Aufgabenstellung | 8 |
| 2 Grundlagen | 10 |
| 2.1 Mikroemulsionen | 10 |
| 2.1.1 Phasenverhalten nichtionischer Tensidsysteme | 10 |
| 2.1.2 Der „Fisch - Schnitt“ | 12 |
| 2.1.3 Phasenverhalten ionischer Tenside | 15 |
| 2.1.4 Einfluss von Elektrolyten auf Mikroemulsionen | 16 |
| 2.1.5 Systeme des Typs Wasser/Elektrolyt - Öl - nichtionisches Tensid/ionisches Tensid | 16 |
| 2.2 Schadstoffemissionen | 18 |
| 3 Ergebnisse | 23 |
| 3.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen mit ionischen Tensiden ohne Cotensid | 23 |
| 3.1.1 Das Messverfahren | 24 |
| 3.1.2 Mikroemulsionen mit Ammoniumseifen | 27 |
| 3.1.3 Mikroemulsionen mit Alkylammnoiumsalzen | 31 |
| 3.1.4 Mikroemulsionen mit kat- und anionischen Tensiden | 38 |
| 3.1.5 Mikroemulsionen mit AOT und SDS | 40 |
| 3.1.6 Langkettige SDS Analoga | 42 |
| 3.1.7 Mikroemulsionen mit AOT und Natriumoleat | 43 |
| 3.1.8. Mikroemulsionen mit C ₁₂ E ₇ und NaOleat | 49 |
| 3.2. Wasserdiesel - die Formulierung | 53 |
| 3.2.1 Stand der Entwicklung | 53 |
| 3.2.2 Optimierung – Ammoniumoleat als ionisches Tensid | 54 |
| 3.2.3 Optimierung – Ammoniumoleat als alleiniges Tensid | 57 |
| 3. Einsatz von Lipase zur Erzeugung der Ölsäure | 58 |

| | |
|--|----|
| 3.3 Verbrennungsexperimente | 61 |
| 3.3.1 Formulierungen | 61 |
| 3.3.2 Messung am Motorenprüfstand | 61 |
| 3.3.3 Staubuntersuchung im schwefelhaltiger Abgasablagerungen | 62 |
| 4. Diskussion | 64 |
| 4.1. Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden | 65 |
| 4.1.1 Systeme des Typs H ₂ O/Salz – <i>n</i> -Dekan – ionisches Tensid | 65 |
| 4.1.2 Systeme des Typs H ₂ O/Salz – <i>n</i> -Dekan – anionisches/kationisches Tensid | 66 |
| 4.1.3 Systeme mit SDS und Natriumoleat | 67 |
| 4.1.4 Was bestimmt die Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens? | 70 |
| 4.1.5 Neue Anwendungsgebiete von ionischen Tensiden | 70 |
| 4.2 Diskussion Wasserdiesel | 72 |
| 4.2.1 Diesel-Mikroemulsionen mit Lutensol®TO X/Ammoniumoleat | 72 |
| 4.2.2 Diesel-Mikroemulsionen mit Ammoniumoleat | 74 |
| 4.2.3 Einsatz von Lipase zur Erzeugung der Ölsäure - natürliche Rohstoffe | 75 |
| 4.2.4 Wirtschaftliche Aspekte | 77 |
| 4.2.5 Vergleich mit dem Stand der Technik | 78 |
| 4.3. Diskussion Verbrennungsexperimente | 79 |
| 4.3.1 Variation des Wassergehalts | 80 |
| 4.3.2 Variation des Ethanolgehalts | 80 |
| 4.3.3 Variation des hydrophilen Anteils | 81 |
| 4.3.4 Mikroemulsionen mit RME | 82 |
| 4.3.5 Ergebnisse im Überblick | 82 |
| 4.3.6 Die optimale Mischung | 82 |
| 4.3.7 Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Technik | 84 |
| 4.3.8 Partikelgrößenverteilung im Abgas | 85 |
| 5 Zusammenfassung | 87 |
| 6 Anhang | 89 |
| 6.1. Messung des Phasenverhaltens | 89 |
| 6.2 Herstellung der Tenside | 90 |

| | |
|---|-----|
| 6.3 Daten der Prüfstandsmessungen | 91 |
| 6.4 Streuung bei hocheffizienten Mikroemulsionen | 101 |
| 6.5. verwendete Chemikalien | 102 |
| 6.7 Abkürzungen | 103 |
| 6.8. Literatur | 104 |

1 Einleitung

Erdöl ist einer der wichtigsten Rohstoffe der Gegenwart. Das bei der Förderung gewonnene Rohöl besteht aus einem Gemisch von wenigstens 500 verschiedenen Komponenten, wie Kohlenwasserstoffen, Naphtensäuren, Phenolen, Harzen, Aldehyden und organischen Schwefelverbindungen. Durch fraktionierte Destillation und nachfolgende Aufarbeitungsschritte, wie das katalytische Cracken und das Claus-Verfahren zur Herstellung von Schwefel aus im Öl enthaltenen Schwefelwasserstoff [1], werden neben Kraftstoffen auch die Rohstoffe zur Herstellung von Kunststoffen, Textil-Faserstoffen, Farbstoffen, Medikamenten, Düngemitteln, Wasch- und Lebensmitteln erzeugt. Dies macht Erdöl nicht nur zu einem der wichtigsten, sondern auch zu einem universell einsetzbaren Rohstoff. Trotz der vielseitigen Anwendungen werden jedoch etwa 90% des geförderten Erdöls zur Energieerzeugung genutzt. Eine Methode, die zukünftige Entwicklung der Erdölproduktion abzuschätzen, ist Hubbert Peak Theory [2], deren grundlegende Annahme endliche Erdölvorkommen sind. Der Verlauf der Erdölproduktionsrate folgt dabei einer Glockenkurve. In einem frühen Stadium (pre peak) wächst die Produktionsrate aufgrund der Entdeckung neuer Erdölquellen und der Verbesserung von Infrastruktur. Nach einer gewissen Zeitspanne erreicht die Produktionsrate schließlich ein Maximum. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von sogenanntem Peak Oil. Durch mit der Zeit zunehmende Erschöpfung der Erdölquellen sinkt die Produktionsrate wieder (post peak) bis schließlich die Vorkommen gänzlich erschöpft sind. Konservative Annahmen gehen davon aus, dass die Erdölvorkommen noch etwa 50 Jahre reichen, positive Annahmen gehen von etwa 120 Jahren aus. Ökonomische Faktoren spielen eine wichtige Rolle bei der Abschätzung der Erdölproduktionsraten. Die rasante wirtschaftliche Entwicklung in China und Indien beispielsweise führt derzeit zu einem steigenden Weltverbrauch an Erdöl. Politische Krisen in erdölfördernden Regionen führen zu steigenden Barreelpreisen. Unabhängig davon ist jedoch, egal ob man konservativ oder positiv schätzt: die Erdölvorkommen sind begrenzt. Aus diesem Grund ist die Entwicklung alternativer Energieträger ebenso wie die Effizienzsteigerung der Erdölnutzung unerlässlich.

Zunehmend treten ökologische Gesichtspunkte, die mit der Verbrennung fossiler Energieträgern verbunden sind, in den Vordergrund. So kann ein für die Welt bisher noch nie da gewesener Ausstoß an Verbrennungsprodukten von der Natur nur durch größere

Änderungen globaler Gleichgewichte beantwortet werden. Im Gegensatz zur Intention der staatlichen Förderung ist der Dieselmotor stärker für die Emission gesundheitsgefährdender Stoffe verantwortlich als der Ottomotor. Zwar ist der Verbrauch geringer, die Schadstoffemissionen sind aber höher, weil die Verbrennung weniger vollständig ist und nicht optimal abläuft.

Bei modernen Dieselmotoren sind hauptsächlich der Ausstoß von Stickoxiden und Ruß für die Gefährdung von Gesundheit und Umwelt verantwortlich [3-5]. Stickoxide entstehen besonders bei hohen Brenntemperaturen. Ruß bildet sich durch unvollständige Verbrennung bevorzugt bei niedrigen Temperaturen. Nach der Einspritzung des Kraftstoffs in die Brennkammer entzündet sich der Diesel von selbst bevor er sich mit der Luft ausreichend durchmischt hat. Dadurch kommt es an einigen Stellen zu einer zu fetten Verbrennung, also Verbrennung bei Sauerstoffarmut. Hier reicht die Sauerstoffmenge nicht aus, den Kraftstoff vollständig zu oxidieren wodurch kurzkettige Radikale wie C_2H_2 und C_3H_3 entstehen. Diese lagern sehr schnell zu teils radikalischen Aromaten zusammen. Unter weiterem Anbau von Aromaten und den kleineren Bruchstücken wächst so der Rußpartikel. Durch eine feinere Zerstäubung des Kraftstoffs bei der Einspritzung kann man den Rußausstoß zwar senken aber nicht verhindern. Eine größere Reduktion des Rußausstoßes wird durch Partikelfilter erreicht, deren Einsatz von industrieller und politischer Seite gefördert wird. Essentielle Nachteile dieser Technologie sind zum einen der um drei Prozent erhöhte Kraftstoffverbrauch und zum anderen der Einbau weiterer Komponenten in das Kraftfahrzeug.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgt die SNCR-Technologie zum Abbau der Stickoxide (SNCR: Selective Non Catalytical Reduction, deutsch: SNR, selektive nicht-katalytische Reduktion). Bei dieser Technik wird Stickstoff mit einer negativen Oxidationszahl dem Abgas beigemischt. Ursprünglich wurde dafür Ammoniak verwendet. Harnstoff erwies sich aber als besseres Reagenz, weil der Umgang hiermit nicht nur einfacher und sicherer ist, sondern auch wegen des geringeren Preises.

Gegen beide derzeit praktizierte Techniken, wie Rußpartikelfilter und Stickoxidreduktion, spricht die Erfahrung, dass es effizienter und meist auch ökonomisch günstiger ist, ein Nebenprodukt zu vermeiden als es zu entsorgen. Eine Möglichkeit dieses Vermeiden zu realisieren bietet die Einbringung von Wasser in den Verbrennungsprozess.[6-14]

1.1 Wasser im Verbrennungsprozess

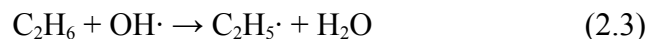
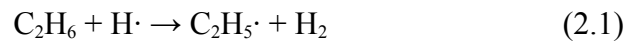
Wasser kann auf unterschiedliche Weise in den Verbrennungsprozess eingebracht werden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei vor allem auf einer guten Durchmischung von Wasser und Kraftstoff. In einer von Velji [8] veröffentlichten Studie sind unterschiedliche Methoden zur Wassereinbringung in den Verbrennungsprozess dargestellt.

Bei der sogenannten Luftporendüse wird das Wasser zusammen mit der Luft in den Zylinder gegeben. Alternativ kann das Wasser durch eine weitere Düse in den Brennraum gespritzt werden. Bei beiden Verfahren ist die Durchmischung von Wasser und Kraftstoff jedoch gering. Eine bessere Vermischung erzielt man durch die geschichtete Einspritzung, bei der abwechselnd durch die gleiche Düse Wasser und Diesel eingespritzt werden. Die effektivste Methode Wasser in den Verbrennungsprozess einzubringen, ist das emulgieren von Wasser und Kraftstoff, unabhängig davon, ob durch alleiniges Vermischen in der Kraftstoffleitung oder unter Zuhilfenahme von Tensiden. Grundsätzlich lässt sich jedoch feststellen, dass die Minderung der Stickoxidemission ausschließlich mit der Menge Wasser bei der Verbrennung korreliert. Der Feinstaubausstoß hingegen hängt von der Art der Wasserzugabe, also von einer guten Durchmischung von Wasser und Kraftstoff ab [6,8].

Der Einsatz wasserhaltiger Kraftstoffe in Form von Emulsionen zur Reduktion des Schadstoffausstoßes und zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften ist nicht neu [14-40]. Ihr positiver Einfluss sowohl auf den Schadstoffausstoß, als auch auf die Verbrennungseffizienz wird auf zwei Effekte zurückgeführt. Die Adsorption von Tensiden an die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl führt zu einer Reduzierung der Grenzflächenspannung. Als Resultat wird der Kraftstoff während der Einspritzung feiner zerstäubt. Die Luft-Kraftstoff Grenzfläche wird vergrößert und die Verbrennung wird vollständiger. Da Wasser flüchtiger als der Kraftstoff ist, führt eine Erhöhung der Temperatur im Brennraum zur Verdampfung. Das verdampfende Wasser wiederum lässt den Kraftstoff, mit dem es durchmischt ist, in Mikroexplosion zerreißen. Die feinere Zerstäubung des Kraftstoffs durch Mikroexplosionen trägt ihrerseits zu einer größeren Luft-Kraftstoff Grenzfläche bei und somit zu einer effizienteren und vollständigeren Verbrennung. Als Folge wird der Kraftstoffverbrauch reduziert. Allerdings ist der Mechanismus dieser Mikroexplosionen bei der Verfeuerung von wasserhaltigen Kraftstoffen umstritten [41 - 43].

Die Zugabe von Wasser führt zudem zu einer vollständigeren Verbrennung von vor allem langkettigen Kraftstoffmolekülen. Im Allgemeinen verläuft die Verbrennungsreaktion von Kohlenwasserstoffen über einen radikalischen Mechanismus [44]. Hier sind beispielhaft einige Elementarreaktionen aufgeführt:

Angriff an Alkan:



Reaktionen mit Alkanradikal:



Weitere Radikalbildung:



Eine wichtige Rolle bei der Oxidation des Kraftstoffs spielen also OH- und H-Radikale. Diese werden beim normalen, wasserfreien Verbrennungsprozess in Gegenwart von Sauerstoffmolekülen erzeugt, die aber oft weit vom Kraftstoff entfernt sind. Ist Wasser bei hohen Temperaturen zugegen, so zerfällt ein Teil des Wassers gemäß Gl. 2.10. Diese Radikale sind in der Lage die Kohlenwasserstoffe anzugreifen, bevor der Sauerstoff zum Kraftstoff gelangt. So können die Moleküle schon in kleinere Teile zerlegt werden, bevor der Luftsauerstoff in ihre Nähe kommt. Die Verbrennung dauert länger, läuft kontinuierlicher ab und wird somit vollständiger. Dies wirkt sich besonders auf die unsauber verbrennenden, langkettigen Kraftstoffmoleküle aus.

Im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung besitzen Emulsionen jedoch entscheidende Nachteile. Emulsionen sind kinetisch stabilisiert, d.h. zum einen muss Energie aufgewendet werden um sie herzustellen, zum anderen führen Koagulation, Ostwaldreifung und Sedimentation früher oder später zu einer Auftrennung der Emulsion in eine wasser- und eine

kraftstoffreiche Phase. Außerdem lässt sich der Wasseranteil nicht frei wählen, da die Wasseraufnahme von Emulsionen begrenzt ist. Langzeitstabilität bei hohen und niedrigen Temperaturen, Kostengünstigkeit und individuelle Optimierung des Wasseranteils sind jedoch Grundvoraussetzungen für einen erfolgreichen Einsatz wasserhaltiger Kraftstoffe. Diese Voraussetzungen werden per se durch Mikroemulsionen erfüllt.

1.2 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile Mischungen aus zumindest einer hydrophilen (A), einer hydrophoben (B) und einer amphiphilen Komponente (C). Sie sind makroskopisch homogen und optisch isotrop. Auf mikroskopischer Ebene bilden die Amphiphile einen ausgedehnten Grenzflächenfilm, der Wasser- und Öldomänen voneinander trennt. Die Adsorption der Amphiphile an die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl führt zu einer drastischen Reduktion der Grenzflächenspannung. Für effiziente Mikroemulsionssysteme wird die Grenzflächenspannung von etwa 50 mNm^{-1} auf ultra-niedrige Werte um 10^{-4} mNm^{-1} abgesenkt. Aus der geringen Grenzflächenspannung folgt die geringe Grenzflächenenergie, die gebraucht wird, um die Grenzfläche auszubilden. Da sie in der Größenordnung von $k_B T$ liegt, ist die thermische Energie ausreichend, Wasser und Öl thermodynamisch stabil ineinander zu dispergieren. Die Eigenschaften des amphiphilen Grenzflächenfilms sind verantwortlich für das wohl faszinierendste Merkmal von Mikroemulsionen, die Vielfalt der Mikrostrukturen. Neben Tröpfchen und wurmartigen Strukturen findet man Netzwerke und bikontinuierliche Strukturen. Flüssigkristalline Mesophasen, wie die kubische (V), hexagonale (H) oder lamellare Phase (L_α) konkurrieren mit diesen komplexen Fluiden. Die lokale Krümmung des amphiphilen Films ist dabei der entscheidende Parameter für die Art der sich ausbildenden Struktur [45].

Schulman entdeckte bereits 1946 die spontane Ausbildung optisch isotroper und thermodynamisch stabiler Phasen und führte in diesem Zusammenhang den Begriff Mikroemulsion ein [46, 47]. Erste systematische Untersuchungen zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen wurden von Winsor durchgeführt [48]. Die Grundlagen des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen lassen sich anhand eines einfachen Experiments erläutern. Wasser und Öl mischen sich nicht. Daher wird eine Mischung der beiden Komponenten zu gleichen Anteilen sich immer in 2 Phasen auftrennen, wobei Wasser aufgrund seiner höheren Dichte in der Regel die untere und Öl die obere Phase bildet. Fügt

man zu dieser Mischung ein Tensid hinzu, so hat das Tensidmolekül prinzipiell 3 Möglichkeiten. Es kann sich in der Wasserphase lösen, es kann sich in der Ölphase lösen oder es kann eine eigene Phase ausbilden. Die sich ausbildenden Phasenzustände sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Nach Winsor werden sie entsprechend mit Winsor I, II und III bezeichnet. Nach Kahlweit werden sie entsprechend mit $\underline{2}$, 3, $\bar{2}$ bezeichnet [49].

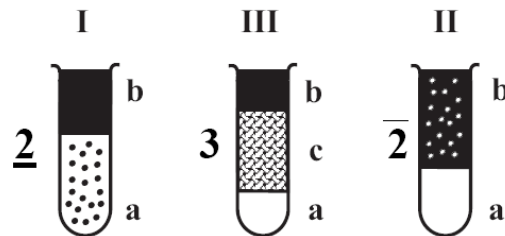


Abbildung 1.1: Mehrphasige Zustände bei Mikroemulsionen. In römischen Ziffern die Bezeichnung nach Winsor, in arabischen Ziffern die Bezeichnung nach Kahlweit. Hierbei deutet ein Strich über oder unter der Ziffer 2 an, welche Phase eine Nanostrukturierung aufweist.

Mit steigender Temperatur findet man für Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden die Abfolge der Phasenzustände $\underline{2}$ (Winsor I), 3 (Winsor III), $\bar{2}$ (Winsor II) bei niedriger Tensidkonzentration bzw. $\underline{2}$, 1 (Winsor IV), $\bar{2}$ bei höheren Tensidkonzentrationen. Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden weisen die umgekehrte Phasenabfolge auf. Als Funktion der Temperatur findet man hier die Zustände $\bar{2}$, 3, $\underline{2}$ bei niedriger Tensidkonzentration bzw. $\bar{2}$, 1, $\underline{2}$ bei höheren Tensidkonzentrationen. Allerdings erfordert die Formulierung von Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden mindestens die Zugabe von Salz wie beispielsweise beim zweisechwänzigen AOT (Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester). Mikroemulsionen mit einschwänzigen ionischen Tensiden, wie beispielsweise SDS (Sodiumdodecylsulfat), sind nur durch den zusätzlichen Einsatz von hydrophoben Cotensiden realisierbar.

Für die Entwicklung eines lagerstabilen wasserhaltigen Treibstoffs sind Mikroemulsionen mit sowohl ionischen als auch nicht-ionischen Tensiden von großem Interesse. Mischt man zu einem nichtionischen Tensid etwas ionisches Tensid hinzu, so wird das Phasenverhalten der Mikroemulsion mit steigendem Anteil an ionischem Tensid toleranter gegenüber Temperaturänderungen. Die Phasenabfolge entspricht dabei der für nichtionische Tenside.

Die Toleranz gegenüber Temperaturänderungen steigert sich soweit, dass bei einem bestimmten Verhältnis von nichtionischem zu ionischem Tensid das Phasenverhalten nahezu unabhängig von der Temperatur wird. Wird der Anteil des ionischen Tensids weiter erhöht, so zeigt das System nunmehr ionische Phasenabfolge und die Temperaturempfindlichkeit nimmt wieder zu [50-52].

1.3 Hydrofuel – Stand der Technik

Kraftstoff-Mikroemulsionen werden bereits seit einigen Jahren im Arbeitskreis von Prof. Strey an der Universität zu Köln untersucht. In der Dissertation von A. Nawrath wurde der Weg zu ersten Diesel-Mikroemulsionen aufgezeigt [41]. Unter Ausnutzung der oben beschriebenen Temperaturinvarianz ionisch/nichtionischer Mischungen wurden erste Diesel – Mikroemulsionen des Typs H₂O/Elektrolyt – Diesel – technisches nichtionisches Tensid/ ionisches Tensid formuliert. Als nichtionische Tensidkomponente wurden dabei Alkylpolyethoxylate verwendet und als ionische Tensidkomponente AOT. Diese Tensidmischungen solubilisieren Wasser und Diesel effizient und zeigen bei unterschiedlichen Wasseranteilen hinreichende Temperaturstabilität.

Verbrennungsversuche in einem einfachen Hatz Motor an der Universität Duisburg-Essen ergaben ein deutliche Reduktion des Stickoxid-, Kohlenmonoxid- und Rußausstoßes, sowie einen leicht verbesserten Wirkungsgrad. Vergleicht man die Daten mit denen von Emulsions-Kraftstoffen, so ist die Rußreduktion bei der Verbrennung von Mikroemulsionen deutlich besser. Die Messungen belegen weiterhin, dass der Ausstoß der anderen Schadstoffe vergleichbar mit denen bei Emulsionen ist. Wie oben bereits diskutiert haben Mikroemulsionen aber einen eindeutigen Vorteil bezüglich Lagerstabilität und Herstellung. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurde das Mikroemulsionskonzept zum Patent angemeldet [53].

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde deutlich, dass das schwefelhaltige AOT zu Ablagerungen im Motor verursacht und zum anderen zu Schwefeloxidemissionen führt. Aus diesem Grund wurde AOT schließlich durch das umweltfreundliche und motorverträgliche Ammoniumoleat ersetzt. Ammoniumoleat ist das Salz der Ölsäure, einer Fettsäure, und somit bereits eine aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Komponente. Durch die Verwendung des langkettigen Ammoniumoleats dominieren flüssigkristalline Phasen das

Phasenverhalten wodurch der Existenzbereich der Mikroemulsion deutlich kleiner wurde. Dennoch konnten mit Systemen des Typs H₂O/Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol® TO5/Ammoniumoleat Mikroemulsionen hergestellt werden, die gute Ergebnisse beim Verbrennungsprozess erzielten.

1.4 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Formulierung von Wasser-Kraftstoff Mikroemulsionen unter Ausnutzung der Temperaturinvarianz ionisch/nichtionischer Tensidmischungen. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung dieser Systeme in der Praxis sollten gleich zu Beginn der Untersuchungen möglichst kostengünstige Komponenten verwendet werden. Als Tenside sind dabei vor allem Ammoniumsalze von Fettsäuren und technische Alkylpolyethoxylate geeignet. Aufgrund der Tatsache, dass das Phasenverhalten einschwänziger, ionischer Tenside noch nicht systematisch untersucht worden ist, gliedert sich diese Arbeit in einen grundlegenden Teil und einen anwendungsbezogenen Teil, die im Folgenden nun genauer erläutert werden.

Ionische Tenside

Im Rahmen dieser Arbeit sollte vor allem der Einsatz von Fettsäuresalzen als ionische Tenside zur Herstellung von Kraftstoff-Mikroemulsionen geprüft werden. Dazu sollte das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Ammoniumsalzen als Funktion der Temperatur, Salzgehalt und Additiven wie Ethanol untersucht werden. Der Fokus liegt dabei auf Salzen der technischen Ölsäure, wie Ammoniumoleat. Dieses wird nicht nur bereits in großem Maße aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt, die einfach ungesättigte Fettsäure und die geringe Reinheit senken auch den Schmelzpunkt des Tensids deutlich ab.

Formulierung

Durch diese systematischen Untersuchungen zum Phasenverhalten von Systemen des Typs Wasser/Ammoniumacetat - Kraftstoff - Alkylpolyethoxylate/Ammoniumoleat sollte die Effizienz des Tensidsystems und die Aufweitung des einphasigen Bereichs im Vergleich zu den Arbeiten von Nawrath optimiert werden. Da die positiven Effekte der Wasserzugabe bei

der Verbrennung im Dieselmotor am größten sind, sollten nur solche Kraftstoffe verwendet werden, welche im Dieselmotor verbrannt werden können. Das Hauptaugenmerk hierbei sollte auf Diesel selber gelegt werden, wobei die Einsatzmöglichkeiten anderer, vornehmlich biogener Kraftstoffe ausgelotet werden sollten.

Verbrennungsexperimente

In den ersten Messreihen von Nawrath wurde hauptsächlich der Einfluss der Wasserbeimengung auf den Ausstoß von Stickoxiden und Ruß untersucht. In dieser Arbeit sollte der Einfluss aller Komponenten des hier formulierten wasserhaltigen Mikroemulsions-Kraftstoffe auf das Brennverhalten im Motor untersucht werden. Dabei sollte neben dem Ausstoß von Stickoxiden und Ruß, die Emissionen von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) gemessen werden. Hauptziel war es, die optimale Zusammensetzung des Mikroemulsionskraftstoffs für den jeweiligen Betriebspunkt des Motors zu ermitteln.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Die zum Verständnis der Arbeit nötigen Grundlagen zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit nichtionischen, ionischen Tensiden und deren Mischungen sowie Mechanismen zur Schadstoffentstehung im Verbrennungsprozess werden in Kapitel 2 behandelt. Im darauf folgenden Ergebnisteil werden zuerst die Untersuchungen zu Mikroemulsionen mit kat- und anionischen Tensiden sowie deren Mischungen vorgestellt. Danach werden die Entwicklung der Formulierung der verwendeten Kraftstoffmikroemulsionen und die durchgeführten Verbrennungsexperimente beschrieben. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse diskutiert und im darauf folgenden Kapitel zusammengefasst.

2 Grundlagen

2.1 Mikroemulsionen

Anhand der Studie von Velji kann man feststellen, dass die Durchmischung von Wasser und Treibstoff eine wesentliche Voraussetzung für die Reduktion des Feinstaubes ist. Die beste untersuchte Variante waren Emulsionen. Sie haben eine Strukturgröße im Mikrometerbereich. Wesentlich kleinere Abmessungen weisen die nanostrukturierten Mikroemulsionen auf.

2.1.1 Phasenverhalten nichtionischer Tensidsysteme

Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen, die zumindest aus Wasser (A), Öl (B) und Tensid (C) bestehen, kann für nichtionische Tensidsysteme am besten beschrieben werden, wenn man zuerst die binären Randsysteme betrachtet (s. Abbildung 2.1).

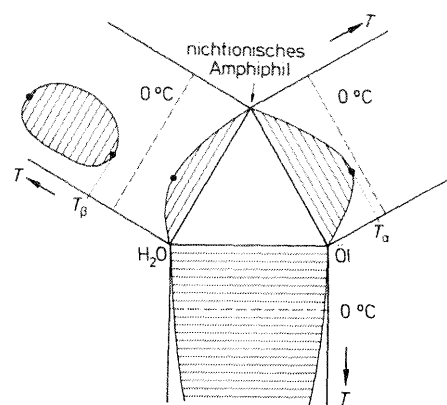
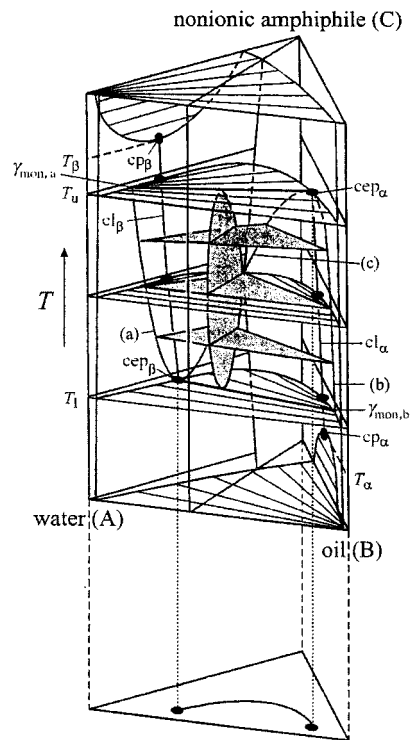


Abbildung 2.1: Binäre Randsysteme eines Mikroemulsionsystems (aus [49]). Die Systeme weisen unterschiedliche Mischungslücken auf. Bemerkenswert ist die obere Mischungslücke des Systems Wasser-Tensid.

Das System Wasser - Öl weist einen großen zweiphasigen Bereich (Mischungslücke) auf, der sich bis zu hohen Temperaturen erstreckt. Das System Öl - Tensid hat ebenfalls eine Mischungslücke, die aber nur bei sehr tiefen Temperaturen auftritt.

Komplizierter ist das System Wasser - Tensid. Hier treten zwei Mischungslücken auf. Eine bei tiefen Temperaturen, vergleichbar der Öl - Tensid - Mischungslücke. Zusätzlich hierzu existiert eine weitere Mischungslücke bei höheren Temperaturen.



Definitionen:

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Öl}}}$$

$$\phi = \frac{V_{\text{Öl}}}{V_{\text{Wasser}} + V_{\text{Öl}}}$$

$$\gamma = \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Öl}} + m_{\text{Tensid}}}$$

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

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{Salz}}}{m_{\text{Salz}} + m_{\text{Wasser}}}$$

Komponenten:

A: Wasser

B: Öl

C: (nichtionisches) Tensid

D: (ionisches) Cotensid

E: Elektrolyt

Abbildung 2.2: Temperaturabhängiges Phasenprisma einer Mikroemulsion aus Wasser - Öl - nichtionischem Tensid aus [54]. Zur besseren Übersichtlichkeit werden meist nur Schnitte durch dieses Diagramm dargestellt (s. Abbildung 2.3).

Betrachtet man nun eine Mischung aller drei Komponenten (s. Abbildung 2.2), so erhält man ein Phasenprisma, dessen drei Seiten den binären Randsystemen entsprechen. Dieses Phasenprisma entwickelt sich aus den drei binären Randsystemen. Da, wo sich im Inneren des Prismas die zweiphasigen Bereiche überlappen entsteht ein dreiphasiger Bereich. Wie unten gezeigt wird, ist eine Bedingung für die dritte Phase ihre dreidimensionale innere Verknüpfung von Tensid, Wasser und Öl. Die logische Schlussfolgerung hieraus ist, dass sich Mikroemulsionen besonders dann ausbilden, wenn sich die beiden zu vermischenden Komponenten schlecht ineinander lösen. Dies kann man auch anschaulich dadurch verstehen, wenn man sich das Tensid in der Grenzfläche vorstellt: Um die Grenzfläche auszubilden muss es einen Teil in der wässrigen und einen in der Ölphase haben. Je geringer die Tendenz des wasserlöslichen Molekülteils ist, in die Ölphase und des lipophilen Teil in die Wasserphase zu gelangen, desto sicherer bleibt das Molekül in der Grenzfläche. Dazu müssen die wässrige Phase und die Ölphase sich möglichst schlecht mischen und die Teile des Moleküls möglichst gut mit der entsprechenden Phase wechselwirken.

2.1.2 Der „Fisch - Schnitt“

Der Übersichtlichkeit wegen werden meist Schnitte durch das Phasenprisma betrachtet. Am anschaulichsten kann das Phasenverhalten anhand des T- γ -Schnitts (des sogenannten Fischdiagramms) gezeigt werden (s. Abbildung 2.3)[30]. Dies ist das Phasendiagramm bei konstantem Wasser zu Öl Verhältnis α bzw. ϕ in Abhängigkeit von Temperatur und Tensidmassenanteil γ . Es weist meist die charakteristische Form eines Fisches auf.

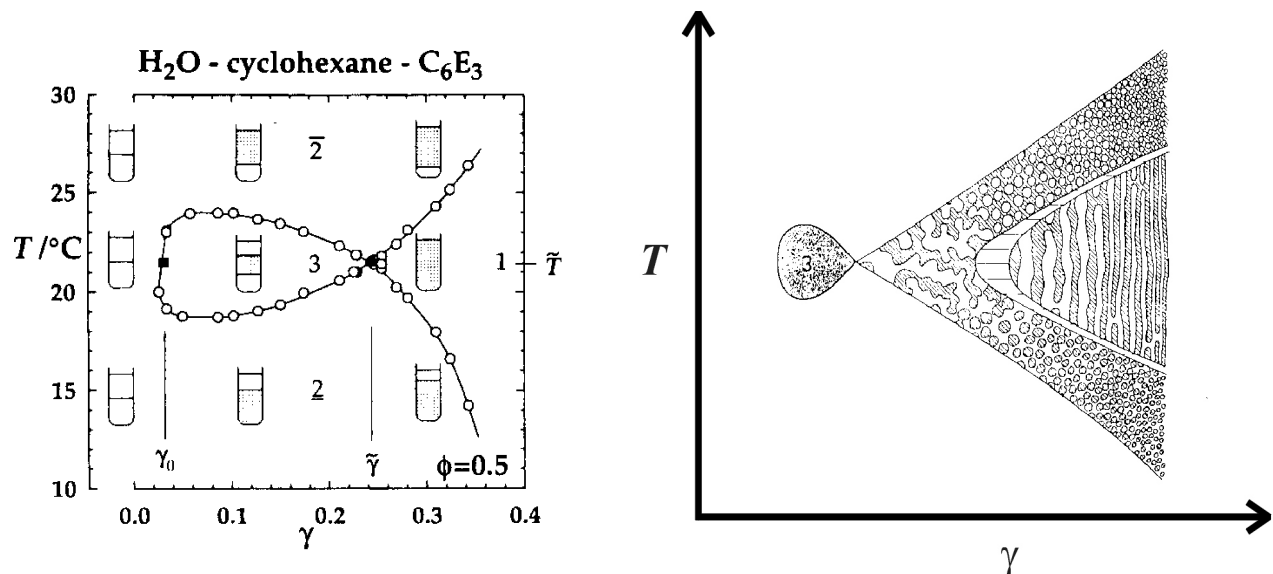


Abb. 2.3: Links: *Fisch-Diagramm mit den Abbildungen der Phasenzustände. Die grau markierten Phasen sind nanostrukturiert [55]. Bei $\tilde{\gamma}$ und \tilde{T} ist der X-Punkt oder auch Fischschwanzpunkt. Rechts: Strukturen abhängig vom Punkt im Fischdiagramm [45].*

Bei mittleren Temperaturen (also \tilde{T}) und geringem Tensidgehalt ist die Mischung zweiphasig. Hier löst sich das Tensid monomer, das heißt ohne eine Struktur auszubilden in Wasser und Öl. Die Konzentration ist unter der kritischen Mizellkonzentration (cmc, critical micelle concentration). Wird der Tensidanteil über die cmc bzw. monomere Löslichkeit angehoben, so bildet sich eine dritte, Wasser und Öl enthaltende Phase aus, in der diese durch einen dreidimensional nanostrukturierten Tensidfilm getrennt sind. Bei weiterer Tensidzugabe nimmt das Volumen der Mittelphase zu, bis am Fischschwanzpunkt (oder X-Punkt) mit einem Tensidanteil von $\tilde{\gamma}$ alles Wasser und Öl vermengt sind. Dies ist der Punkt, an dem sich Wasser und Öl mit der geringsten Menge dieses Tensides vollständig untereinander mischen. Je weniger Tensid zum Erreichen dieses Punktes gebraucht wird, desto effizienter ist es. Wird

die Temperatur erhöht, so steigt die Lipophilie des Tensids. Man erreicht also einen zweiphasigen Zustand, bei dem Öl, ein Teil des Wassers und Tensid vermischt sind und das überschüssige Wasser unter der Lösung ist. Diesen Phasenzustand bezeichnet man als $\bar{2}$. Analog wird bei tieferen Temperaturen das Tensid hydrophiler und der Phasenzustand $\underline{2}$ erreicht, bei dem ein Öl-Excessphase auf einer Mischung aus Wasser, Öl und Tensid schwimmt.

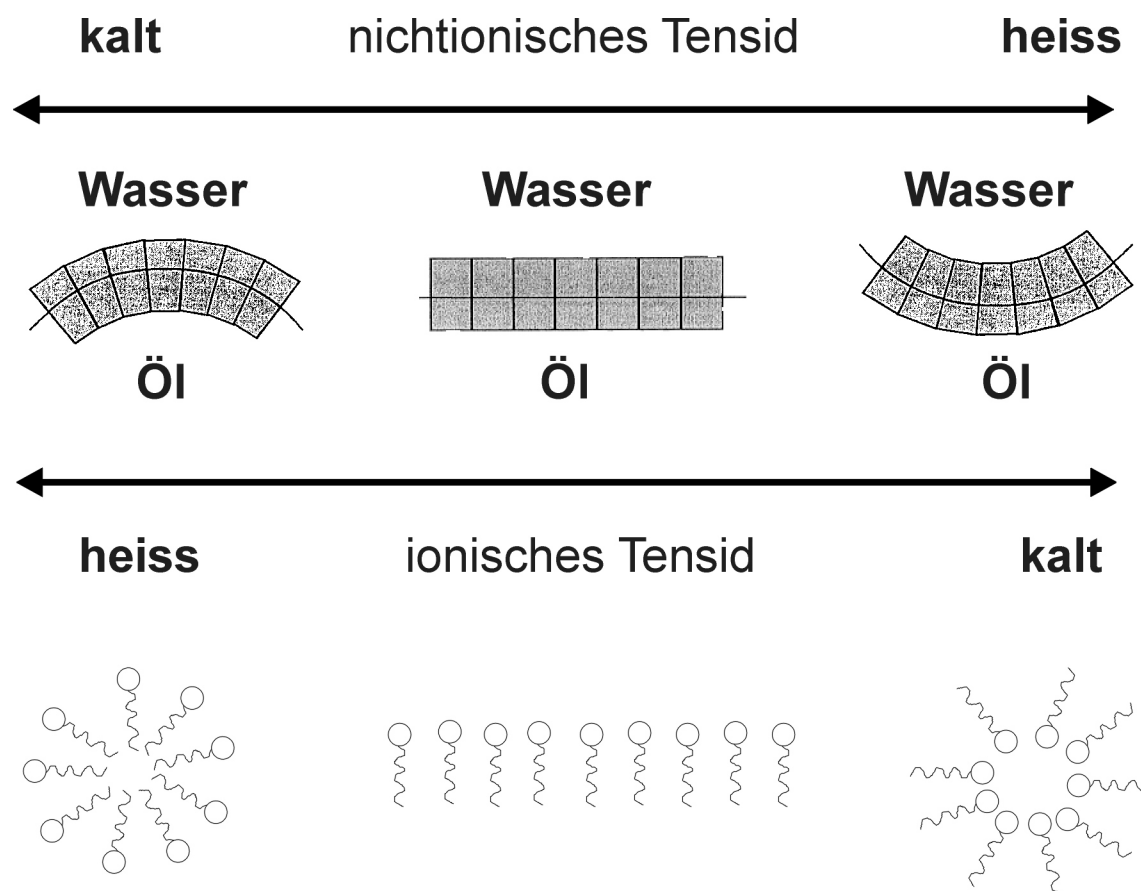


Abbildung 2.4: Mittlere Krümmung des Tensidfilms abhängig von der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen und nichtionischem Tensid ist der Film um das Öl gekrümmt. Wird die Temperatur erhöht, dreht sich die Krümmung allmählich um. Bei ionischen Tensiden ist der Trend invers. Im unteren Teil ist die Struktur angegeben, die sich aus der Krümmung ergibt.

Die Struktur in den verschiedenen Phasen bildet sich folgendermaßen: Ist die Tensidkonzentration unterhalb der cmc, so ist alles Tensid monomer gelöst. Die monomere Löslichkeit ist im Öl wesentlich höher als im Wasser. Bei höheren Tensidkonzentrationen und

Temperaturen deutlich unterhalb des dreiphasigen Bereichs liegen Öl in Wasser Mizellen und eine Ölexzessphase vor. Wird die Temperatur erhöht, so wird die Krümmung um das Öl geringer (s. Abbildung 2.4), d.h. die Mizellen größer. Bei Annäherung zum dreiphasigen Bereich wachsen die Mizellen zuerst und elongieren ab einer bestimmten Größe (s. Abbildung 2.5). Wird die Temperatur weiter erhöht, so fangen sie an ein Netzwerk auszubilden. Ist die Temperatur noch näher an \tilde{T} , so ist die mittlere Krümmung des Tensidfilms nahe null und es bildet sich eine bikontinuierliche Phase aus, bei der sowohl die Wasser- als auch die Öldomäne kontinuierlich sind und gleichberechtigt auftreten. Die Krümmung ist hier entweder um das Wasser oder um das Öl, im Mittel aber nahe null. Die gleiche mittlere Krümmung zeigt auch die lamellare Phase, die eine Schichtstruktur aufweist. Im dreiphasigen Bereich liegen Netzwerke, eine bikontinuierliche Struktur oder bei extrem effizienten Tensiden sogar ein lamellare Phase vor. Die dreidimensionale Verknüpfung ist eine Bedingung für die dritte Phase, weil sich ein nicht verknüpftes System entweder in der öltreichen oder in der wasserreichen Phase lösen würde. Umgekehrt aber muss ein Netzwerk nicht zwangsläufig eine Dreiphasigkeit der Probe bedeuten. Bei Temperaturen oberhalb des X-Punktes dreht sich die strukturgebende Funktion von Wasser und Öl um. So liegen weit vom Dreiphasengebiet entfernt Wasser in Öl Mizellen und eine Wasseroxzessphase vor. Ist die Tensidkonzentration so groß, dass der Tensidfilm sowohl alles Wasser als auch alles Öl umschließen kann, dann ist die Mischung einphasig. Die Strukturtypen bei den jeweiligen Temperaturen bleiben meist gleich. Bei höheren Tensidkonzentrationen sind flüssigkristalline Strukturen (wie die lamellare Phase) der bikontinuierlichen Struktur bevorzugt.

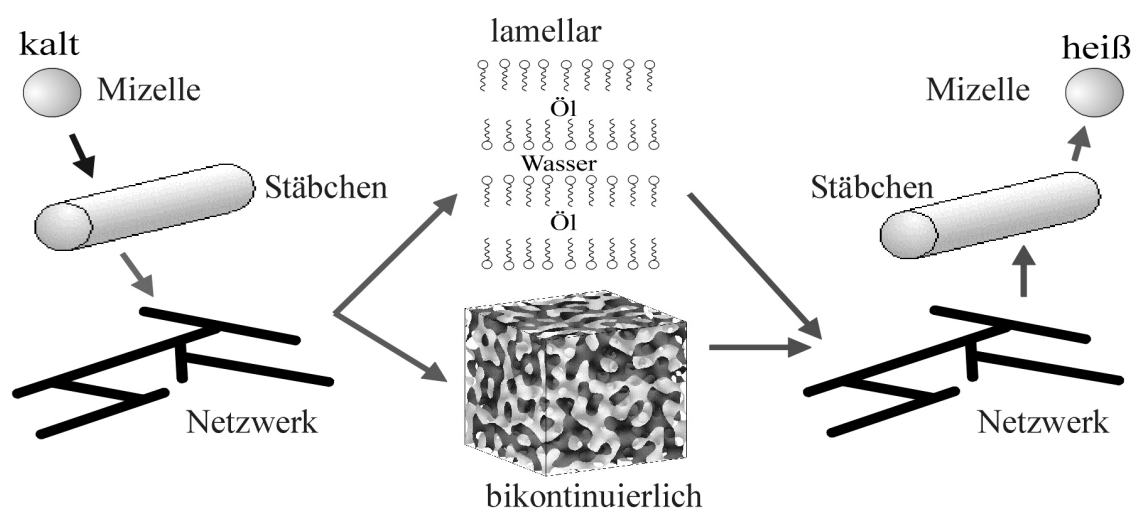


Abbildung 2.5: Strukturumwandlung bei der Temperaturerhöhung von nichtionischen Mikroemulsionen. Bei tiefen Temperaturen liegen bevorzugt Öl in Wasser Mizellen vor. Eine Temperaturerhöhung kehrt die Struktur allmählich um.

2.1.3 Phasenverhalten ionischer Tenside

Dieses Phasenverhalten ist für nichtionische Tenside des Typs C_iE_j (Alkylpolyethoxylate, i steht für die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette, j für die Anzahl der Ethoxygruppen)[56] oder Alkylglycoside [57 - 59] intensiv untersucht worden. Ein genau entgegengesetzter Temperaturtrend wurde bei den Untersuchungen von Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden wie AOT gefunden. [60, 61]

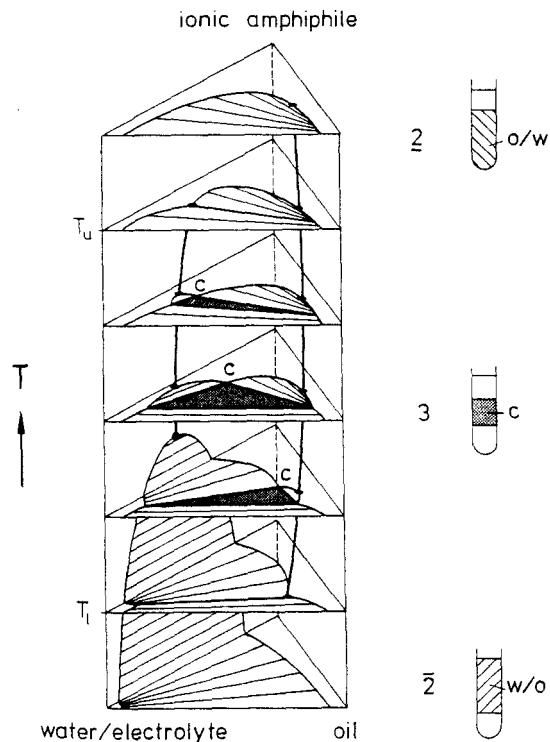


Abbildung 2.6: Phasenprisma eines Tensids mit ionischem Phasenverhalten (AOT) aus [60]. Die obere Mischungslücke des binären Systems H_2O - Tensid ist nicht vorhanden, dafür reicht die untere Mischungslücke des Systems auch zu höheren Temperaturen.

Dies zeigt sich auch im Phasenprisma (s. Abbildung 2.6). Hier weist das Wasser - Tensid - System keine obere Mischungslücke auf, sondern die untere Mischungslücke erstreckt sich zu viel höheren Temperaturen. Wo sich im Inneren des Prismas die Mischungslücken Wasser - Tensid und Wasser - Öl überlappen ist der dreiphasige Bereich.

Im folgenden wird die Phasenabfolge $\underline{2}$, 3, $\bar{2}$ mit steigender Temperatur als nichtionisches Phasenverhalten und die umgekehrte Phasenabfolge als ionisches Phasenverhalten bezeichnet.

2.1.4 Einfluss von Elektrolyten auf Mikroemulsionen

Wird die Mikroemulsion mit einem Elektrolyten versetzt, so ist ähnliches Verhalten zu beobachten, wie bei Temperaturschwankungen. Die Meisten Salze verschieben das Phasenverhalten nichtionischer Mikroemulsionen zu tieferen Temperaturen [56, 62]. Genau der umgekehrte Trend findet sich bei ionischen Tensiden [50, 52, 63]. In beiden Fällen wird also durch Salzzugabe das Tensidsystem hydrophiler gemacht. Dies ist noch mal zur Übersicht in Abb. 2.7 (links) dargestellt.

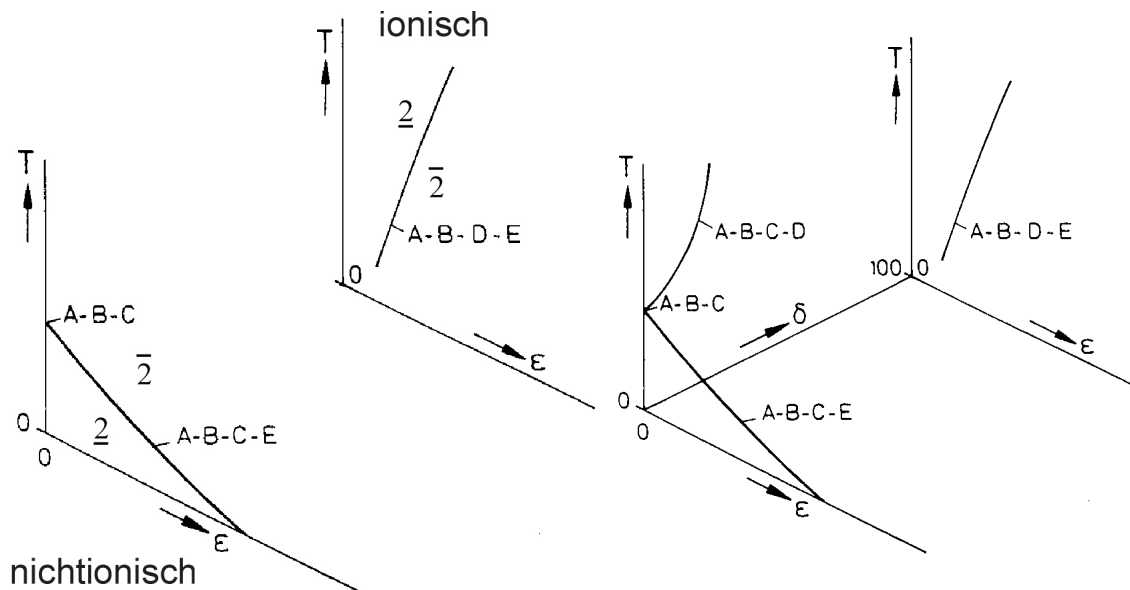


Abbildung 2.7: Links: Abhängigkeit der Lage der x-Punkte vom Salzgehalt für nichtionische und ionische Systeme. Das ionische System hat inverses Phasenverhalten. Rechts: Beim Übergang vom Nichtionischen zum ionischen System kann die Lage der X-Punkte immer schlechter durch die Temperatur beeinflusst werden (aus [50]).

2.1.5 Systeme des Typs Wasser/Elektrolyt - Öl - nichtionisches Tensid/ionisches Tensid

Die Auswirkung der Mischung von Tensiden mit ionischem und nichtionischem Phasenverhalten auf das Aussehen der Phasendiagramme ist sehr anschaulich von Kahlweit und Strey beschrieben [50-52]. Wichtig hierbei ist, dass wie in Abb. 2.4 beschrieben die Temperaturabhängigkeit der Krümmung des Tensidfilms [64] bei Tensiden mit ionischem Phasenverhalten genau entgegengesetzt zur Temperaturabhängigkeit von Tensiden mit nichtionischem Phasenverhalten ist. Wird zu einem nichtionischen Tensid immer mehr

ionisches Tensid gegeben, so wird das System immer toleranter gegenüber Temperaturänderungen, bis zu dem Punkt, an dem die Temperaturabhängigkeit der Tensidmischung Null ist. Hier kann die Lage der X-Punkte nur durch den Salzgehalt beeinflusst werden. Wird der Anteil an ionischem Tensid in der Mischung weiter erhöht, so zeigt das System ionisches Phasenverhalten und die Toleranz gegenüber Temperaturänderungen nimmt ab (s. Abbildung 2.8).

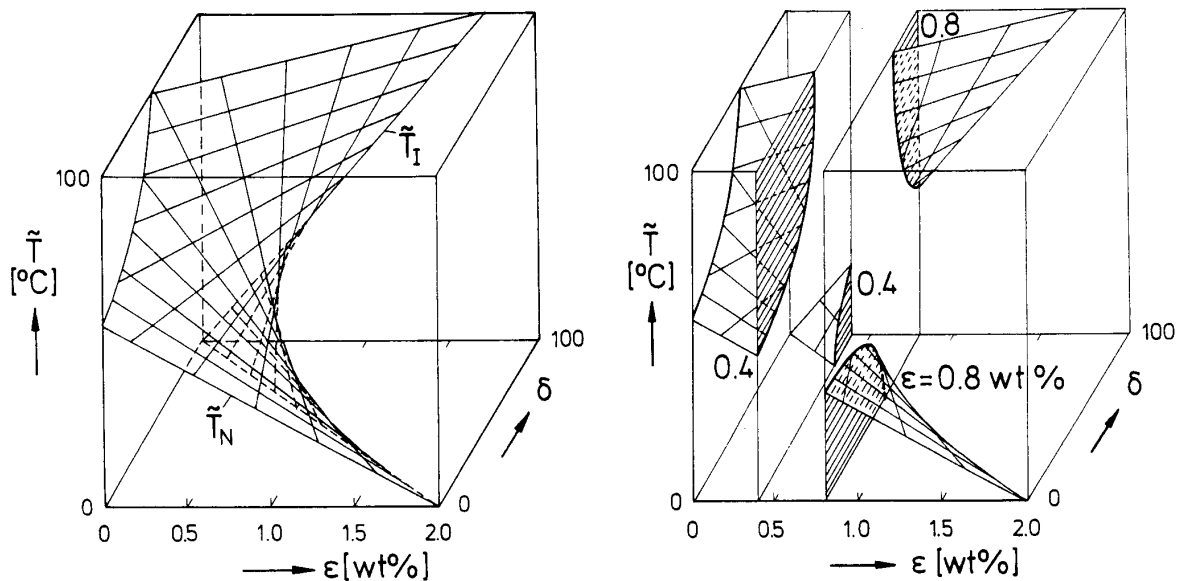


Abbildung 2.8: Links: \tilde{T} -Fläche im T - δ - ϵ -Raum. Rechts: Schnitte durch die Fläche bei konstantem Salzgehalt aus [50]. Man erhält für jeden Salzgehalt einen nichtionischen und einen ionischen Ast. (S. Abbildung 2.9)

Betrachtet man die Temperaturlage der X-Punkte abhängig von δ bei konstantem Salzgehalt, so teilt sich die Kurve in zwei Teile auf (s. Abbildung 2.9). Ausgehend vom nichtionischen Tensid gibt es einen „nichtionischen“ Ast, der das Phasendiagramm nach oben oder unten verlässt und einen „ionischen“, der von der entgegengesetzten Seite in das Phasendiagramm eintritt. Diese Diagramme sind zum einen schematisch und zum anderen am System Wasser - n -Dekan - $C_{12}E_5$ - AOT - NaCl in Abbildung 2.9 dargestellt.

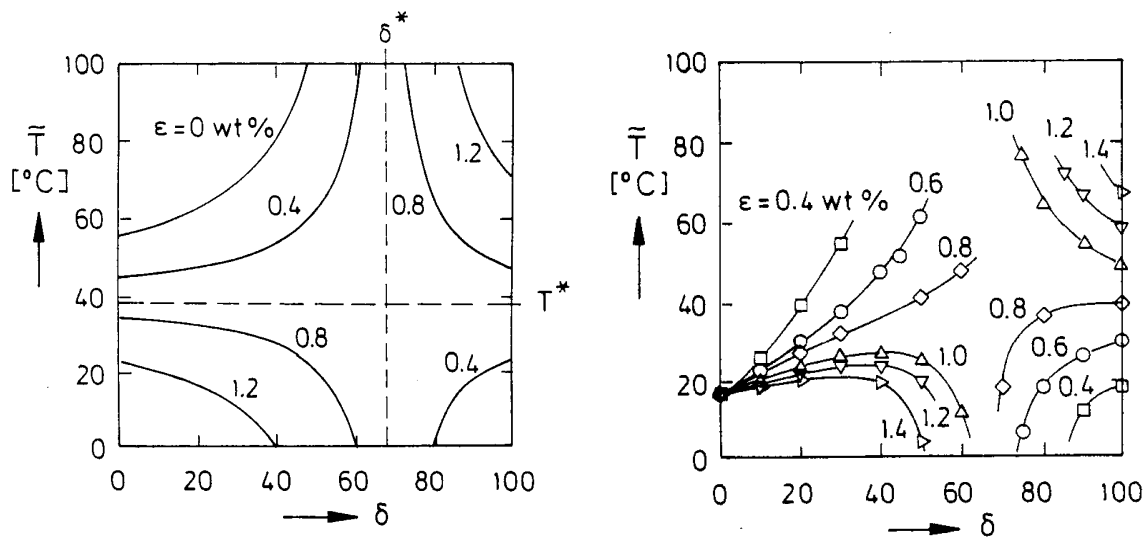


Abb 2.9: Darstellung der nichtionischen und ionischen Äste im \tilde{T} - δ -Diagramm aus [50].
(Links: Schematisch, rechts: experimentell mit dem System Wasser - n-Dekan - $C_{12}E_5$ - AOT - NaCl.)

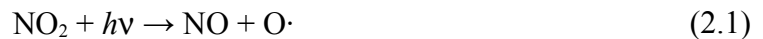
Daraus folgen einige Besonderheiten für Mikroemulsionen mit solchen Tensidmischungen. Bei einem gewissen Mischungsverhältnis ist die Krümmung des Tensidfilms unabhängig von der Temperatur. Hier übernehmen die Additive wie Salze die Kontrolle über das Phasenverhalten der Mischung. Der einphasige Bereich ist stark aufgeweitet.

2.2 Schadstoffemissionen

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe hat einen in der Menschheitsgeschichte bisher nie da gewesenen Ausstoß von Verbrennungsprodukten zur Folge. Neben den bei einer Verbrennung erwünschten oder unvermeidbaren Produkten Wasser und Kohlendioxid werden in der Atmosphäre Stickoxide, Feinstaub, Kohlenmonoxid, flüchtige organische Verbindungen, Schwefeldioxid und weitere momentan in der Öffentlichkeit nicht so stark beachtete Substanzen wie Blei und Platingruppen-elemente angereichert.

Das in den produzierten Mengen schädlichste Abgas sind die Stickoxide. Bei einem normalen Verbrennungsprozess fallen etwa 90% des oxidierten Stickstoffs als NO an. Während Lachgas (N_2O) nur in geringen Mengen auftritt ist der restliche Anteil NO_2 . Alle Stickoxide sind der Gesundheit abträglich. Lachgas ist ein nicht ungefährliches Narkotikum,

Stickstoffmonoxid ist als toxisch eingestuft, Stickstoffdioxid ist nicht nur noch giftiger sondern zusätzlich krebserregend. Neben diesen direkten Wirkungen auf die menschliche Gesundheit kommen auch indirekte hinzu.



Entsprechend den Gleichungen (2.1) und (2.2) wird besonders an heißen Sommertagen unter Sonneneinstrahlung Ozon produziert. Dies schadet ähnlich Stickstoffdioxid der Gesundheit, ist also hoch toxisch und zusätzlich krebserregend. Werden die Stickoxide in höhere Luftregionen transportiert, so tragen sie durch die Umkehr der obigen Reaktion zur Zerstörung der schützenden Ozonschicht bei.

Der globale Stickoxidausstoß betrug im Jahr 1992 etwa 122 Mt pro Jahr [65]. Hiervon sind 18 Mt durch Biomassenverbrennung und 72 Mt durch menschlichen Einfluss entstanden. Nicht zu vernachlässigen ist auch die Auswirkung von Blitzen, bei denen im Jahr etwa 10 bis 33 Mt Stickoxide entstehen. Auch wenn in Deutschland die Emission von 1990 bis 2005 um 50% gesunken ist, so ist die lokale Belastung in etwa gleich geblieben [66]. Es besteht also weiter Handlungsbedarf.

So wird momentan bei Lastkraftwagen die SNCR-Technik eingeführt. In einem zusätzlichen Tank wird eine Harnstofflösung mitgeführt. Diese wird mit dem noch heißen Abgas vermengt [67]. Bei 200 bis 450 °C zerfällt dieser entsprechend Gleichung (2.3) in Ammoniak und Isocyanensäure.



Im Vergleich zu Ammoniak ist die Entstickung des Abgases mit Harnstoff leicht geringer, es fällt weniger Ammoniak und mehr Isocyanensäure im Abgas an. Letztendlich ist die einfachere und weniger gefährliche Variante mit Harnstoff aber praktikabler.

Weitere gasförmige Emissionen von Motoren sind Schwefeldioxid und flüchtige organische Verbindungen. Etwa 90% des Schwefels im Kraftstoff werden zu Schwefeldioxid umgesetzt. Dieses wird in der Atmosphäre weiter zu SO_3 oxidiert und hydrolisiert. Mit den Stickoxiden

sind die Schwefeloxide die Hauptverursacher des sauren Regens. Die Umweltschutzmaßnahmen (schwefelarmer Kraftstoff und Rauchgasentschwefelung) seit Mitte der 80er Jahre haben den Ausstoß gerade in den Industrienationen deutlich abgesenkt. Viele Motoren sind mittlerweile auf einen niedrigen Schwefelgehalt im Kraftstoff angewiesen.

Flüchtige organische Verbindungen (häufig als VOC, volatile organic compounds oder einfach HC, „unverbrannte“ Kohlenwasserstoffe bezeichnet) sind das Ergebnis unvollständiger Verbrennungsprozesse im Motor. Im Jahr 1996 waren in den USA 50% des anthropogenen VOC-Ausstoßes vom Verkehr verursacht. Mit einem Anteil von weiteren 33% waren Lösungsmittel vertreten. Wenn man aber den globalen Ausstoß betrachtet, so ist die Natur hier als Selbstverschmutzer zu betrachten: Von den etwa 750 Mt der weltweit emittierten VOC waren nur 98 MT (13%) anthropogen. Dennoch sollte hierbei berücksichtigt werden, dass in Ballungszentren die Belastung durch und für den Menschen weit über dem Durchschnitt liegt.

Besonders pikant ist die Zusammenarbeit von VOC und NO. In Anwesenheit von Licht und organischen Stoffen wird das Stickstoffmonoxid viel schneller in das schädlichere Dioxid überführt. Der Mechanismus für diese komplexe Reaktion ist radikalisch und sie führt über verschiedene Wege.

Eng einher mit dem Ausstoß von VOC geht die Emission von Kohlenmonoxid. Es steht im Verbrennungsprozess zwischen dem unvollständig verbrannten Kraftstoff und dem gewünschten Produkt Kohlendioxid. CO ist hochtoxisch und leichtentzündlich. Auch wenn es bei höheren Temperaturen leicht zu Kohlendioxid oxidiert werden kann, so ist diese Reaktion bei Raumtemperatur recht langsam und CO somit über einen längeren Zeitraum stabil. Es wird in der Atmosphäre durch OH-Radikale abgebaut, die bevorzugt in Gebieten mit starker Sonneneinstrahlung gebildet werden.

Neben gasförmigen Produkten werden beim Verbrennungsprozess auch Feststoffe ausgestoßen. Hierbei nehmen die Platingruppenelemente eine von der Öffentlichkeit noch weitgehend unbeachtete Rolle ein. Seit Einführung des Abgaskatalysators für Ottomotoren ist eine deutlich höhere Konzentration von Nanopartikeln der Platingruppenelemente in der Luft messbar [68]. Diese gelangen so auf direktem oder indirektem Weg in Biosysteme. Auch

wenn die Auswirkung hiervon noch nicht ausreichend erforscht ist, so ist dennoch bekannt, dass gewissen Platinverbindungen allergenes Potential besitzen.

Anders verhält es sich mit dem Ausstoß von Blei. Dieses wurde als Bleitetraethyl Ottokraftstoffen beigemischt, um einen klopfesteren Kraftstoff zu erhalten. Im Laufe der 1980er Jahre wurde aber das Blei aus dem Kraftstoff verbannt. Hierfür gab es zwei Gründe. Zum einen wurde die Schädigung der Umwelt durch das Blei immer deutlicher und zum anderen vertrugen die zur gleichen Zeit aufkommenden Abgaskatalysatoren das Blei nicht. Durch den Verzicht auf den Einsatz von Blei ist die dadurch verursachte Umweltbelastung deutlich heruntergegangen und mittlerweile aus der tagespolitischen Diskussion [69].

Im Zentrum derselben steht dagegen der Ausstoß von Feinstaub. Er entsteht vor allem bei der Verbrennung von langkettigen Kohlenwasserstoffen. Zu einem geringen Anteil liegt dies an der Kettenlänge der Kraftstoffmoleküle. Da bei der Verbrennung die Moleküle in kleinere Stücke zerlegt werden, ist die Verbrennung von kurzkettigen Molekülen schneller vollzogen als die Verbrennung von größeren Molekülen. Dies wirkt sich gerade bei den kurzen Verbrennungsdauern im Motor aus. Einen größeren Einfluss hat die Homogenität der Kraftstoff-Luft-Mischung. Die Verbrennung in einem Dieselmotor startet, wenn an einer Stelle die Vermischung und die Temperatur für eine Zündung ausreichen. Zu diesem Zeitpunkt sind Kraftstoff und Luft aber nicht homogen im Zylinder verteilt. Es kommt also an einigen Stellen zu einer sauerstoffreichen („mageren“) und an anderen Stellen zu einer sauerstoffarmen („fetten“) Verbrennung. Bei einer mageren Verbrennung bilden sich eher Stickoxide, während bei einer fetten Verbrennung der Kraftstoff nicht ausreichend oxidiert werden kann, was den Ausstoß von VOC, CO und Ruß zur Folge hat. Dieser Ruß koaguliert mit anderen Feststoffen im Abgas und bildet den Feinstaub. Was die Schadwirkung des Feinstaubes anbelangt so ist noch keine umfassende Erklärung gefunden.

Es scheinen bisher zwei Parameter in den Vordergrund zu treten. Rußpartikel sind meist mit kohlenstoffreichen, organischen Molekülen beladen. Diese entstehen neben dem Ruß bei der Verbrennung. Diese Moleküle sind meist aromatisch und polyzyklisch. Einigen Vertretern, wie beispielsweise dem Benzpyren A, wird der Hauptgrund für die Kanzerogenität von Ruß zugeschrieben.

Der andere Parameter ist die Partikelgröße. Mit abnehmender Größe von Rußpartikeln können Partikel immer weiter in den Körper vordringen. Deswegen wird bei vielen Schadstoffrichtlinien zwischen größeren Teilchen, die nicht über den Kehlkopf hinweg in den Körper gelangen können, PM_{10} und $PM_{2,5}$ unterschieden, also Feinstaub mit einer Korngröße unter $10\ \mu m$ und unter $2,5\ \mu m$. Letztere können durchaus bzw. leicht bis zur Lunge vorstoßen. Wesentlich kleinere Teilchen im Bereich unter $100\ nm$ können über die Lunge ins Blut gelangen.

Die Auswirkung von Partikeln aus unterschiedlichen Quellen ist nicht gleich. Was genau PM zum Schadstoff macht ist bisher unbekannt. Untersuchungen deuten nur darauf hin, dass es keine Auslöseschwelle gibt. Deswegen sollte generell die Emission von Feinstaub gesenkt werden.

3 Ergebnisse

3.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen mit ionischen Tensiden ohne Cotensid

Um eine schadstoffarm brennbare Mikroemulsion herzustellen, darf jede Komponente nur die Atomsorten aufweisen, die ohnehin schon bei der Verbrennung zugegen sind. Um eine über einen großen Temperaturbereich stabile Mikroemulsion herstellen zu können soll eine Mischung aus ionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt werden. Um ein neues Produkt auf den Markt zu bringen, sollte es nicht nur besser sondern auch billiger als die alten Produkte sein. Diese drei Eckpfeiler bestimmen die Entwicklung einer Kraftstoffmikroemulsion.

Die kostengünstigsten Tenside sind SDS, Seifen und technische CiEj-Tenside. Der Schwefelgehalt von SDS verbietet einen Einsatz dieser Substanz. Somit bleiben nur Ammonium- beziehungsweise Aminseifen sowie polyethoxylierte Alkohole und Alkylamine als geeignete Tenside.

Das Phasenverhalten der nichtionischen Tenside ist mittlerweile so gut bekannt, dass man sehr gezielt Tenside für eine bestimmte Mischung auswählen kann.

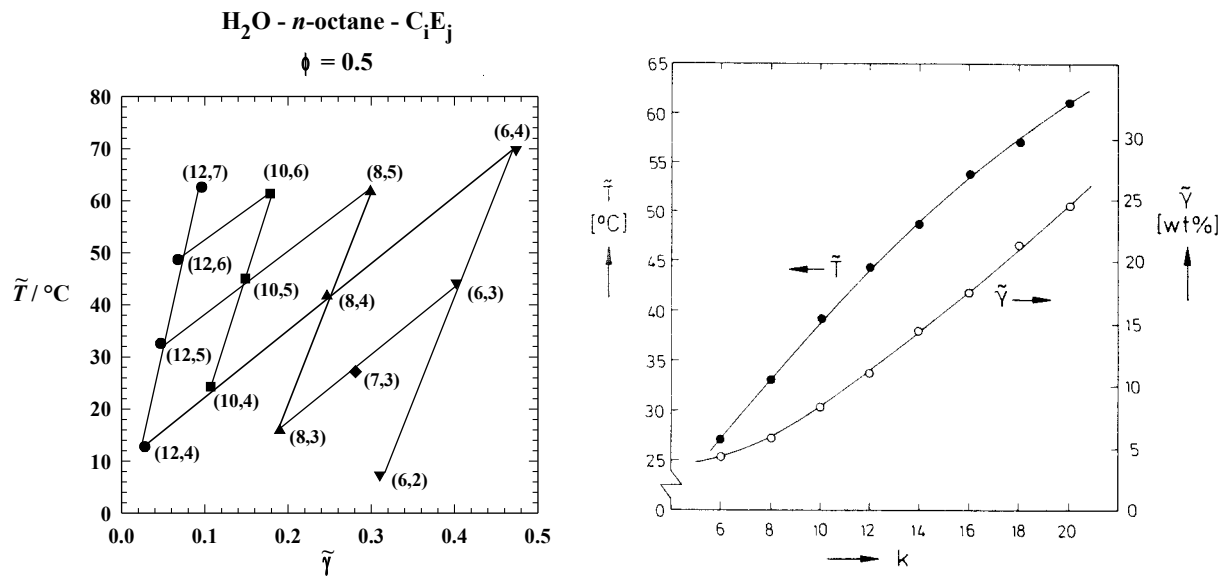


Abbildung 3.1: links: Lage der Fische der Systeme Wasser - Octan - C_iE_j abhängig von der hydrophoben Kettenlänge i und der Ethoxylatzahl j (aus [54]) rechts: Lage der Fische der Systeme Wasser - n -Alkan - C_{12}E_5 abhängig von der Kettenlänge k des Öls (aus [50]).

In Abbildung 3.1 ist die Lage der Fische abhängig vom gewählten Tensid (links) bzw. vom Öl (rechts) zu sehen. So kann für eine gewünschte Mikroemulsion relativ schnell eine geeignete Zusammensetzung gefunden werden.

Gänzlich anders ist der Kenntnisstand über ionische Tenside. Zweisechwänzige Tenside wie AOT oder DDAB (Didodecyl-dimethyl-ammoniumbromid) sind ebenfalls ausführlich untersucht worden [70,71]. Mikroemulsionen mit einschwänzigen, ionischen Tensiden wie SDS (Natriumdodecylsulfat) oder Seifen scheinen schwieriger herzustellen zu sein. Bis dato gibt es keine Veröffentlichungen über Mikroemulsionen, die mit einem einschwänzigen, ionischen Tensid ohne Zuhilfenahme von Cotensid hergestellt wurden [72-80]. So kann das Phasenverhalten dieser Tenside nur mit einigen Annahmen abgeschätzt werden. Für einen gezielten Einsatz sind genauere Untersuchungen notwendig.

3.1.1 Das Messverfahren

Um nun Mikroemulsionen mit Tensiden unbekanntem Phasenverhaltens herzustellen kann man zwei verschiedene Wege beschreiten. Zum einen kann man eine bekanntes Mikroemulsionssystem nehmen und dort schrittweise das bekannte Tensid durch das neue

ersetzen. Droht das Einphasengebiet aus dem Messfenster herauszuwandern, so kann durch Änderung der Salzkonzentration oder Variation des bekannten Tensids oder der Alkylkettenlänge des neuen Tensids das Phasenverhalten wieder in den Messbereich gebracht werden.

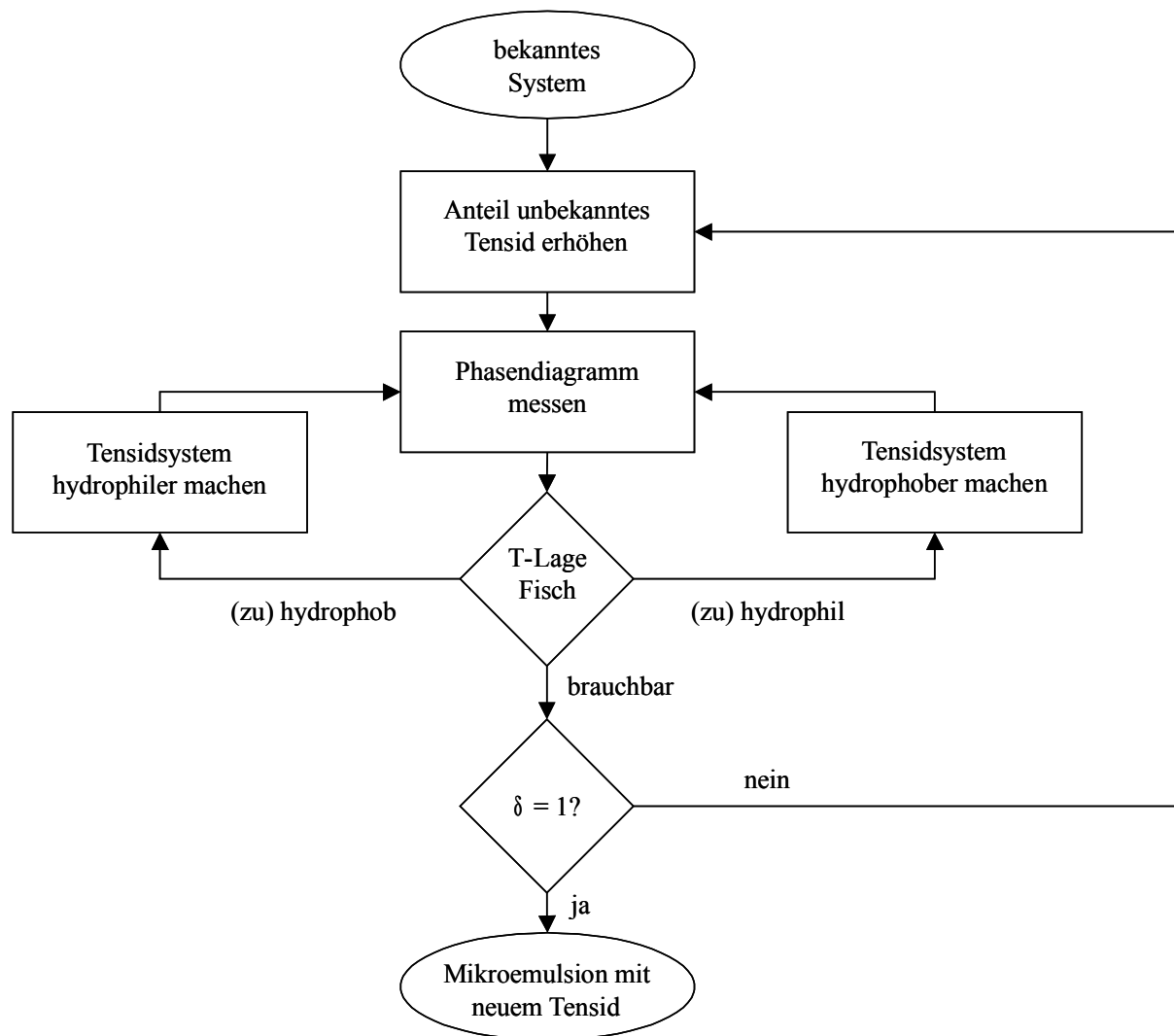


Abbildung 3.2: Methode 1: Ausgehend von einem bekannten Mikroemulsionssystem wird durch allmähliches Erhöhen des Tensidanteils δ des neuen Tensids ein Mikroemulsionssystem mit dem neuen Tensid entwickelt.

Alternativ zu diesem Verfahren kann man auch die Mischungen aus wässriger Phase, Öl und Tensid ansetzen und die Probe absetzen lassen, bis klar erkennbar ist, ob das Tensid hydrophil oder lipophil ist. Löst es sich bevorzugt im Öl, so setzt man eine neue Probe mit kürzerer hydrophober Kettenlänge des Tensids an. Ist es zu hydrophil, so verlängert man die Kette. Zur feineren Abstimmung kann auch der Salzgehalt geändert werden. Durch eine solche Variation

kann man das Tensid so aussuchen, dass es gleichermaßen hydrophil und lipophil ist, also eine Mikroemulsion bilden kann.

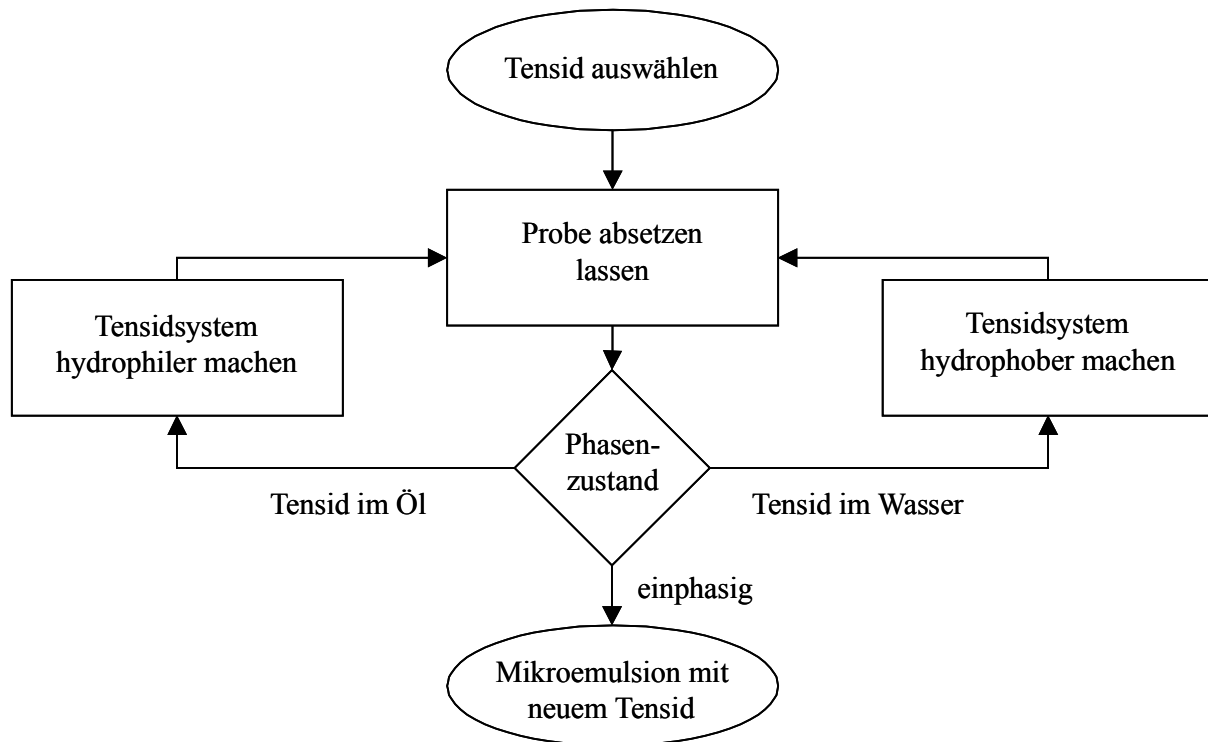


Abbildung 3.3: Methode 2: Es wird eine Wasser - Öl - Tensid (- Salz) -Mischung angesetzt und der Phasenzustand beurteilt. Abhängig davon wird das Tensid in der Hydrophilie verändert, bis eine Mikroemulsion gefunden wird.

Der Vorteil des ersten Verfahrens ist die Möglichkeit allmählich den Einfluss des neuen Tensids zu studieren und abschätzen zu können. Haben die beiden verwendeten Tenside jedoch ionisches und nichtionisches Phasenverhalten, so ist diese Methode zum Scheitern verurteilt, weil der Übergang vom bekannten zum unbekanntem Tensid praktisch nicht über einen zusammenhängenden Weg beschreibbar ist.

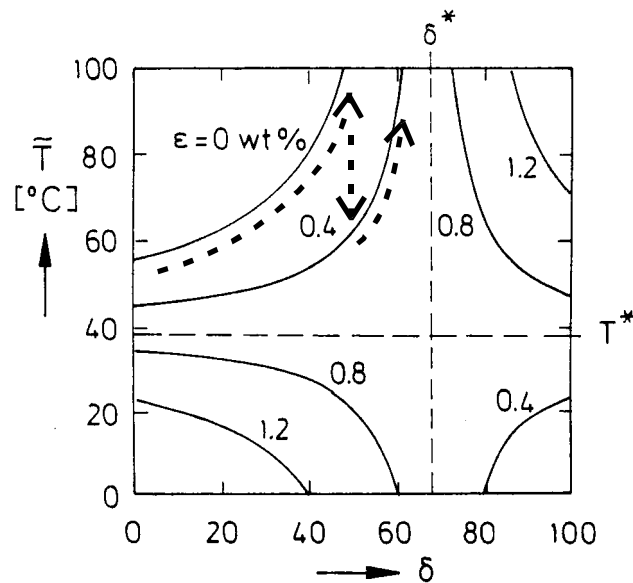


Abbildung 3.4: Suchen eines Mikroemulsionssystems nach Methode 1. Liegt bei einem Tensid ionisches Phasenverhalten vor und beim anderen nichtionisches, so stößt man auf eine schwer zu überwindende Barriere beim Übergang von nichtionischem zu ionischem Phasenverhalten (siehe Kapitel 2).

Beim zweiten Verfahren können besonders bei sehr effizienten Tensiden die Absetzzeiten der zweiphasigen Systeme extrem lang werden, so dass eine Beurteilung des Phasenzustandes nur eingeschränkt oder nach sehr langer Zeit möglich ist. Lamellare Phasen können das Erkennen des Phasenzustands ebenfalls beeinträchtigen. Ansonsten ist diese Methode im Vergleich zur ersten schneller und mit weniger Aufwand. Das zweite Verfahren wurde angewandt um Mikroemulsionen mit Ammoniumseifen und Alkylamintenside herzustellen.

3.1.2 Mikroemulsionen mit Ammoniumseifen

Als Ausgang für die Untersuchungen des Phasenverhaltens wurde das System $\text{H}_2\text{O}/\text{Salz} - n\text{-Dekan} - \text{Tensid}$ gewählt. Die Tenside wurden zunächst durch Neutralisation im Reagenzglas (Probenglas) hergestellt. Eine Synthese der Ammoniumsalze der Carbonsäuren in Ethanol und anschließendem Abdestillieren des Lösungsmittels führte zu keinem befriedigendem Ergebnis, weil beim Destillieren und Lagern Ammoniak entwich. Da die Neutralisation von Probe zu Probe unterschiedlich sein kann, wurde meist für eine neue Zusammensetzung die vorher vermessene Probe verdünnt und nicht eine neue angesetzt. Die Salze der Alkylamine wurden zunächst ebenfalls durch Neutralisation in der Probe hergestellt. Da sie aber auch nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden konnten, wurden sie nach ersten erfolgreichen Versuchen auf diese Weise synthetisiert. Vergleichende Messungen von

Alkylammoniumacetat und -nitrat aus Synthese bzw. durch Neutralisation in der Probe gaben keine beobachtbaren Unterschiede.

Für alle in diesem Kapitel gemessenen Mikroemulsionen mit Ammoniumseifen und Alkylammoniumsalzen gilt, dass die Alkylkette vollständig gesättigt ist. Daraus folgt für Kettenlängen ab ca. 12 Kohlenstoffatomen ein Festpunkt von etwa 40 °C. Der Krafftunkt der Tenside lag meist nur wenige °C unter dem Schmelzpunkt der Säure bzw. des Alkylamins. Deswegen wurden als optimales Messfenster der Temperaturbereich zwischen 50 und 80 °C angestrebt. Vergleichsweise hohe Temperaturen haben zwar den Nachteil, dass sich Tensidkomponenten schneller zersetzen, andererseits ist die Kinetik der Strukturbildung auch beschleunigt, was die Vermessung der Phasendiagramme in einen realisierbaren Zeitrahmen brachte.

Zum Auffinden der einphasigen Bereiche der Mikroemulsionen mit Ammoniumsalzen der Fettsäuren wurde die zweite, oben besprochene Methode verwendet. Mit Ammoniumtridekanat als Tensid mit einem Anteil $\gamma = 0.045$ und Ammoniumacetat als Salz mit einem Gehalt von $\varepsilon = 0.0155$ wurde der erste einphasige Bereich gefunden (s. Abbildung 3.5). Er lag bei sehr hohen Temperaturen.

Deswegen wurde in nächsten Schritten der Salzgehalt erhöht um den einphasigen Bereich zu tieferen Temperaturen zu verschieben. Wie bei nichtionischem Phasenverhalten zu erwarten wird durch Salzzugabe das Tensid hydrophober und so der einphasige Bereich weiter nach unten verschoben. Auch bei diesen geringen Tensidkonzentrationen liegt noch eine lamellare Phase vor, woraus zu folgern ist, dass das Tensid sehr effizient ist. Durch die Salzzugabe konnte die komplette Phaseninversion von $\underline{2}$ nach $\bar{2}$ in das Messfenster geschoben werden. Auffällig ist, dass im beobachteten Bereich die Effizienz des Systems mit dem Salzgehalt offenbar zunimmt. Zwar wurden keine Fischschwanzpunkte ermittelt, aber schon ihre Abschätzung und das Auftreten der lamellaren Phase bei höherem Salzgehalt belegen dies.

**H₂O/NaCl - *n*-Dekan -
Ammoniumtridekanat**

$\phi = 0.500, \gamma = 0.045$

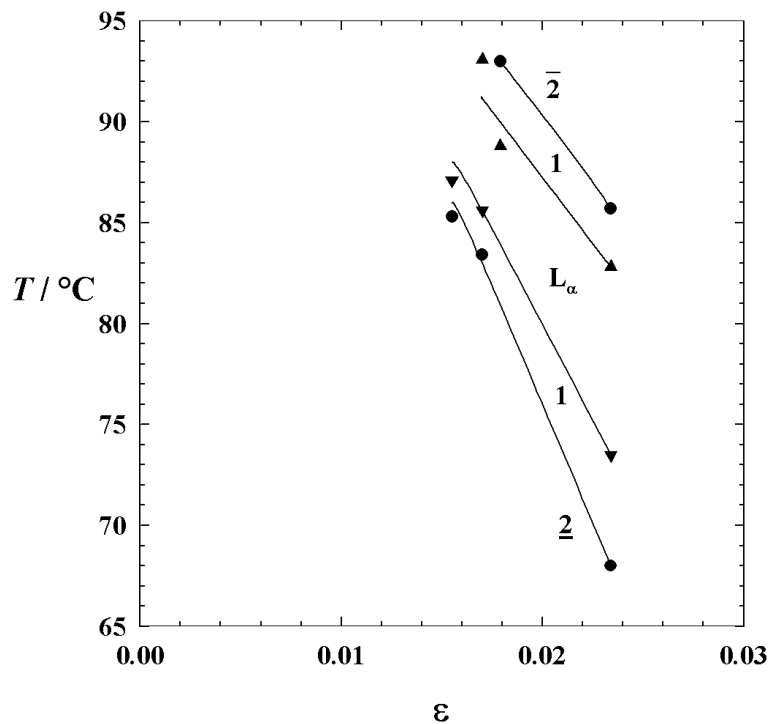


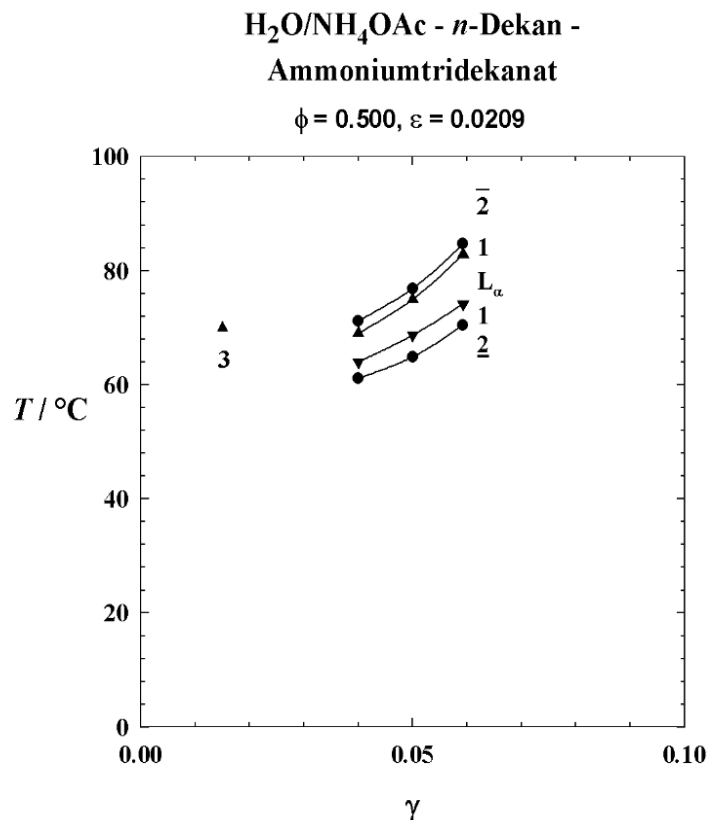
Abbildung 3.5: Erste Mikroemulsionen mit ionischem Tensid ohne Cotensid: Salzabhängigkeit.

Mit diesen Erkenntnissen konnte abgeschätzt werden, welche Zusammensetzung eine Probe haben muss, um damit ein T - γ -Phasendiagramm zu messen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Auftrennung der Phasen beim Übergang vom einphasigen Bereich in den bei tieferen Temperaturen gelegenen zweiphasigen Bereich erfolgt sehr langsam. Wurde eine Messung über Nacht unterbrochen und eine einphasige Probe im Becken zurückgelassen, so war sie am nächsten Morgen bei Temperaturen, die deutlich im zweiphasigen Bereich waren, immer noch einphasig. Manchmal hatte die Phasentrennung an einer oder mehreren Stellen in der Probe eingesetzt, war aber nicht weit fortgeschritten. Die Viskosität der Probe war deutlich erhöht.

Aufgrund dieser Eigenschaften wurde der Übergang $\underline{2} \rightarrow 1$ folgendermaßen gemessen: Die Probe wurde im Gefrierfach eingefroren und anschließend für einige Zeit bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde sie in größeren Temperaturschritten von meist 6.4 °C schrittweise bis zur Einphasigkeit erwärmt. Anschließend wurde die Probe noch einmal

eingefroren und im kritischen Bereich in kleineren Temperaturschritten erwärmt, um die Phasengrenze genauer zu bestimmen.

Wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, verschieben sich die Phasendiagramme mit sinkendem Tensidgehalt zu tieferen Temperaturen. (Um eine Vergleichbarkeit der Phasendiagramme bezüglich der Aufweitung des einphasigen Bereichs zu erhalten werden sämtliche T-g-Phasendiagramme in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C dargestellt.) Die Verschiebung ist damit zu begründen, dass die Proben geringerer Tensidkonzentration durch Verdünnen der Proben mit höherer Konzentration hergestellt wurden. Das Phasenverhalten der Proben verschiebt sich mit der Messzeit zu tieferen Temperaturen. Dies liegt zum einen daran, dass Ammoniak der Probe entwich und zum anderen daran, dass das Tensid nicht stabil ist und zu Tetradekylammoniumnitrid abreagiert.



Abbildungen 3.6: Erster Ausschnitte des Fischdiagramms einer Mikroemulsion mit einer Ammoniumseife. Die Abweichung vom idealen („waagerechten“) Phasenverhalten ist auf die Zersetzung der Probe während der Messung zurückzuführen.

Für den Nachweis des dreiphasigen Bereiches wurde eine Probe neu angesetzt, so dass dieser Messpunkt - trotz erheblicher Messdauer - nicht so stark abgesunken war. Der dreiphasige Bereich existiert nur in einem so kleinen Temperaturintervall von schätzungsweise 1 K, so dass es meist Wochen dauerte, bis man ihn gefunden hatte. Die Messpunkte des dreiphasigen Bereichs dienen also mehr seinem Existenznachweis denn als Messpunkt. Ein solches Phasendiagramm zu vermessen dauert meist mehrere Wochen, so dass auf eine weitere, um den Zerfallsprozess korrigierte Messung nicht durchgeführt wurde.

Betrachtet man das Diagramm unabhängig vom Alterungseffekt, so ähnelt es sehr stark den Phasendiagrammen effizienter, nichtionischer Tenside. Und wie bei nichtionischen Tensiden das Phasendiagramm einer 1:1 Mischung von $C_{10}E_5$ und $C_{14}E_5$ dem Phasendiagramm von $C_{12}E_5$ sehr ähnlich ist, so kann auch bei Ammoniumseifen eine Mischung eingesetzt werden. Im System $H_2O/NaCl - n$ -Dekan - Tensid mit einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0.04$, mit $\gamma = 0.045$ und $\phi = 0.5$ sind folgende Phasengrenzen gemessen worden (s. Tab. 3.1). Wie zu erkennen ist, ist der Unterschied der Phasengrenzen nicht sonderlich groß.

Tabelle 3.1: Vergleich der Phasengrenzen eines reinen Tensids mit einer Tensidmischung gleicher mittlerer Kettenlänge.

| Tenside | $\underline{2} \rightarrow 1$ | $1 \rightarrow L_\alpha$ | $L_\alpha \rightarrow 1$ | $1 \rightarrow \bar{2}$ |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $C_{12}H_{25}COONH_4$ | $48.6 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ | $61 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ | $69.9 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ | $72.7 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| $C_{11}H_{23}COONH_4 / C_{13}H_{27}COONH_4$ | $49.3 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ | $65.0 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ | $74.6 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ | $77.3 \pm 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$ |

3.1.3 Mikroemulsionen mit Alkylammoniumsalzen

Neben Seifen bilden Alkylammoniumsalze eine einfache Alternative für ionische Tenside. Als Gegenion zum kationischen Alkylammoniumion bieten sich Ionen organischer Säuren, hier speziell das Acetat, oder auch Nitrate unterschiedlicher Oxidationsstufe an. Am günstigsten werden wegen der Verfügbarkeit auf jeden Fall das Acetat und das Nitrat sein. Deswegen wurden zur Untersuchung zwei Tensidgruppen gewählt: Alkylammoniumacetate und Alkylammoniumnitrate.

Als erstes wurden Alkylammoniumacetate als Tensidkomponente in Mikroemulsionen eingesetzt. Als Salz wurde, um ein einheitliches Gegenion zu haben, Ammoniumacetat eingesetzt. Es konnte erfolgreich eine Mikroemulsion des Typs $H_2O/\text{Ammoniumacetat} - n$ -Dekan - Hexadecylammoniumacetat mit $\alpha = 0.5$ und $\varepsilon = 0.0849$ formuliert werden (s.

Abbildung 3.7). Es zeigte sich gegenüber den Ammoniumseifen ein deutlich verlangsamte Kinetik. Bei tieferen Temperaturen war die Ausbildung der Mikrostruktur so langsam, dass die Probe beim Rühren oder sonstiger Bewegung trüb wurde und erst binnen Stunden oder Tagen aufklarte. Eine Probe musste also bis zur Gleichgewichtseinstellung mindestens einen Tag und bis zu zwei Wochen stehen gelassen werden, um den Phasenzustand beurteilen zu können. Das Problem der langsamen Phasenbildung beim Abkühlen der einphasigen Probe trat dem entsprechend in stärkerem Maße auf.

Ansonsten ergab sich kein großer Unterschied zu den Systemen mit Ammoniumridekanat. Das System ist effizient, im einphasigen Bereich tritt eine dominante lamellare Phase auf und man beobachtet eine nichtionische Phasenabfolge. Das Verhalten auf Salzzugabe war erwartungsgemäß: ein höherer Salzgehalt macht das System hydrophober. Durch Variation des Salzgehaltes konnte so das Phasenverhalten in einen günstigen Messbereich verschoben werden. Da das Vermessen eines Phasendiagramms dieser Tenside zwei bis drei Monate dauert, wurde auf eine genaue Vermessung der Salzabhängigkeit verzichtet. Wie zu erkennen ist, ist das Tensid chemisch stabil, weil der Fisch nicht nach oben oder unten verzogen ist.

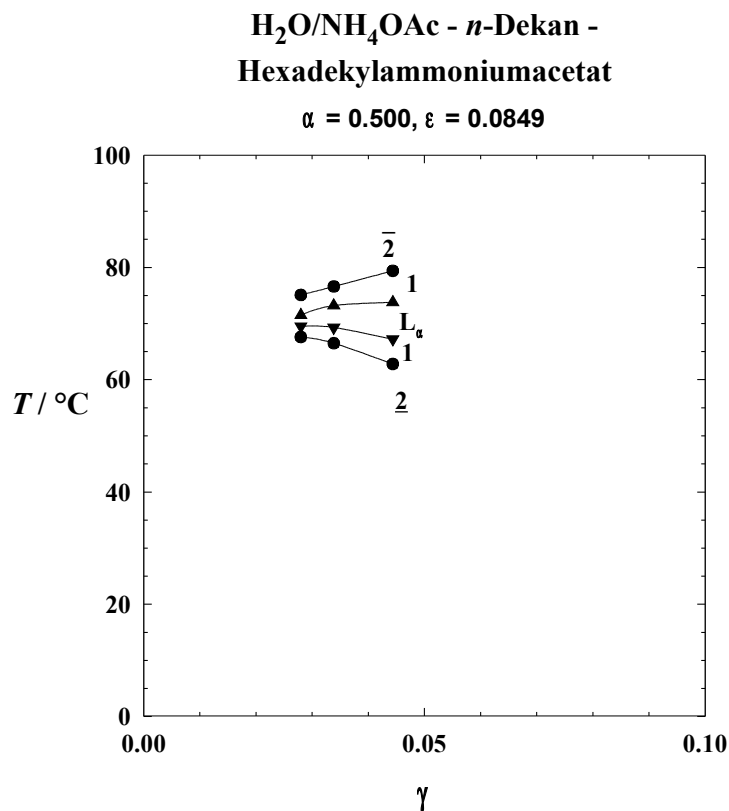


Abbildung 3.7: Phasendiagramm einer Mikroemulsion mit kationischem Tensid. Wie bei den Ammoniumseifen tritt hier nichtionisches Phasenverhalten auf.

Da auch Nitrate als Gegenion im Verbrennungsprozess eingesetzt werden können, wurde auch ein Alkylammoniumnitrat als Tensidkomponente eingesetzt. Um ein einheitliches Gegenion zu haben, diente diesmal als Salz nicht Ammoniumacetat sondern Ammoniumnitrat. Es konnte erfolgreich eine Mikroemulsion des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{Ammoniumnitrat} - n\text{-Dekan} - \text{Tetradekylammoniumnitrat}$ mit $\alpha = 0.5$ und $\epsilon = 0.022$ formuliert werden (s. Abbildung 3.8). Das Verhalten der Proben war vergleichbar mit den Mikroemulsionen des Hexadekylammoniumacetats. Dennoch traten zwei Unterschiede auf, die miteinander gekoppelt sind. Schon beim Einstellen des einphasigen Bereichs anhand der Salzkonzentration fiel auf, dass ein geringerer Salzgehalt das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen verschiebt. Das entspricht ionischem Phasenverhalten. Und genau dieses wurde auch beim Vermessen des Phasendiagramms gefunden.

Im Phasendiagramm ist wieder eine Krümmung zu hydrophoberem Verhalten bei kleineren Tensidkonzentrationen (also mit zunehmendem Alter der Probe) festzustellen. Eine geringe chemische Stabilität ist angesichts der Zusammensetzung der Probe mit Stickstoff in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen nicht verwunderlich.

Abbildung 3.8: *Mikroemulsion mit Tetradekylammoniumnitrat. Hier tritt ionisches Phasenverhalten auf.*

In den letzten zwei Phasendiagrammen wurde ionisches und nichtionisches Phasenverhalten von Tensiden vorgestellt, die sich nur im Gegenion unterscheiden. Um die Beobachtung abzusichern wurden Mischungen aus Alkylammoniumacetat und Alkylammoniumnitrat als Tensidkomponente in Mikroemulsionen eingesetzt. Zum einen kann auf diese Weise durch die charakteristische Aufweitung des einphasigen Bereiches ein weiterer Hinweis auf das unterschiedliche Phasenverhalten gefunden werden. Zum anderen entsprechen solche Mischungen den Zielen der Entwicklung für Kraftstoffmikroemulsionen.

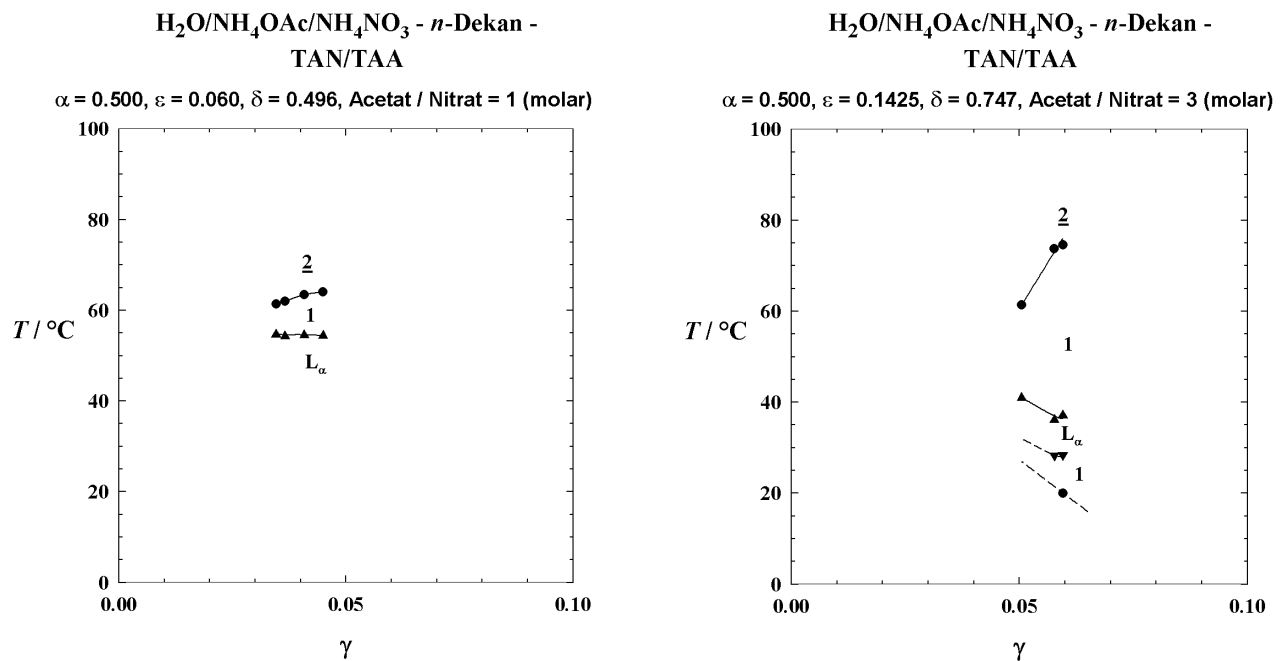


Abbildung 3.9a und **3.9b**: Aufweitung des einphasigen Bereichs durch Mischen von Tetradekylammoniumnitrat (TAN) mit Tetradekylammoniumacetat (TAA).

Die hierfür zuerst eingesetzten Tenside waren Tetradekylammoniumacetat (TAA) und Tetradekylammoniumnitrat (TAN). Um den Einfluss der Salzkomponenten auf das Phasenverhalten und Mischungsverhältnis der Tenside auszuschließen wurden die Salze in dem Verhältnis so beigemischt, dass sie exakt das gleiche molare Verhältnis von Acetat und Nitrat aufwiesen wie die Tensidmischung. Das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O} / \text{Ammoniumacetat} / \text{Ammoniumnitrat} - n\text{-Dekan} - \text{TAN} / \text{TAA}$ mit $\alpha = 0.50$, und $\delta = 0.496$ konnte mit einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0.060$ in den messbaren Temperaturbereich verschoben werden (s. Abbildung 3.9a). Im Vergleich zum System ohne TAA ist der einphasige Bereich deutlich aufgeweitet, hier konnte nur die obere Hälfte des Diagramms vermessen werden. Bei Temperaturen unterhalb von 40 °C waren die meisten Proben schwierig zu vermessen, weil oftmals ausgeprägte lamellare Phasen auftraten und das Tensid zum Erstarren neigte. Eine Unterscheidung zwischen Zweiphasigkeit, lamellarer Phase und Mischung mit auskristallisiertem Tensid war hier selten möglich.

Im nächsten Schritt wurde δ auf 0.747 erhöht. Wie zu erwarten musste der Salzgehalt ebenfalls deutlich auf $\varepsilon = 0.1425$ erhöht werden um das Phasenverhalten im messbaren

Bereich zu halten. Der Trend zur Aufweitung des einphasigen Bereichs setzte sich auch hier fort.

Eine weitere Erhöhung von δ auf 0.797 änderte das Verhalten der Probe vollständig. Die vorher vermessenen Proben waren nach dem Rühren trübe und eine Ausbildung der Einphasigkeit oder der Phasentrennung dauerte Tage. Mit dem nun hohen Anteil an TAA trennten sich die Proben schlagartig auf. Selbst bei Zugabe großer Salzmengen bis nahe zur Sättigung änderte sich dieses Verhalten nicht. Dies Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass durch diese Änderung von δ der Sprung vom Bereich mit ionischem Verhalten in den Bereich mit nichtionischem Verhalten im \tilde{T} - δ -Diagramm vollzogen wurde.

Um dennoch eine größere Aufweitung des einphasigen Bereichs zu kriegen wurde im nächsten Schritt mit $\delta = 0.762$ ein δ zwischen 0.747 und 0.797 eingestellt. Da hierfür ein sehr hoher Salzgehalt für die Einstellung einer sinnvollen Temperaturlage zu erwarten war, wurden auch die Tenside hydrophober gemacht, indem die Kettenlänge um 2 C-Atome verlängert wurde. Es wurden also die Tenside Hexadekylammoniumnitrat (HAN) und Hexadekylammoniumacetat eingesetzt. Das System H_2O / Ammoniumnitrat / Ammoniumacetat - *n*-Dekan - HAN / HAA mit $\alpha = 0.50$, $\varepsilon = 0.055$, $\delta = 0.762$ und einem γ von 0.035 trennte sich zwar nicht auf, ein einphasiger Bereich war dennoch nicht zu erkennen. Dies kann viele Gründe haben. Zum einen ist durch die Verlängerung der hydrophoben Kette der Tenside die Kinetik Phasenausbildung weiter verlangsamt worden, so dass die (persönlich als Limit gesetzte) maximale Absetzzeit von 2 Wochen für einen Messpunkt für eine Gleichgewichtseinstellung nicht ausreichte. Ein anderer Grund kann in der Phasenaufweitung gesehen werden. Bei einer sehr starken Aufweitung auch der Bereich der lamellaren Phase aufgeweitet. Es ist durchaus möglich, dass im gesamten Temperaturbereich zwischen 20 und 95 °C die lamellare Phase dominierte. es ist anzunehmen, dass beides die Vermessung der Probe behindert hat.

Die stark dominante, lamellare Phase ist auch für eine Anwendung als Treibstoff hinderlich. So wurde versucht sie durch Zugabe von Ethanol zu unterdrücken. Zudem war bei einer Ethanolzugabe zu erwarten, dass die Gleichgewichtseinstellung schneller verlaufen sollte. Deshalb wurde zu obiger Probe schrittweise Ethanol zugesetzt. Wie in Abbildung 3.10 zu sehen ist, verschiebt sich das Phasenverhalten dieser Mischung zu tiefen Temperaturen, die lamellare Phase ist weniger stark ausgeprägt und die Mischung ist nicht mehr so träge, dass

man sie nicht richtig vermessen kann. Für Messpunkte im Bereich um 40 °C wurden die Proben 14 Tage ohne Rühren bei einer Temperatur belassen, um eine Einstellung des Gleichgewichts abzuwarten. Mehrere Proben wurden auch erst nach 10 bis 12 Tagen klar, so dass es nicht auszuschließen ist, dass mit längeren Standzeiten auch bei tieferen Temperaturen die Proben noch einphasig werden können.

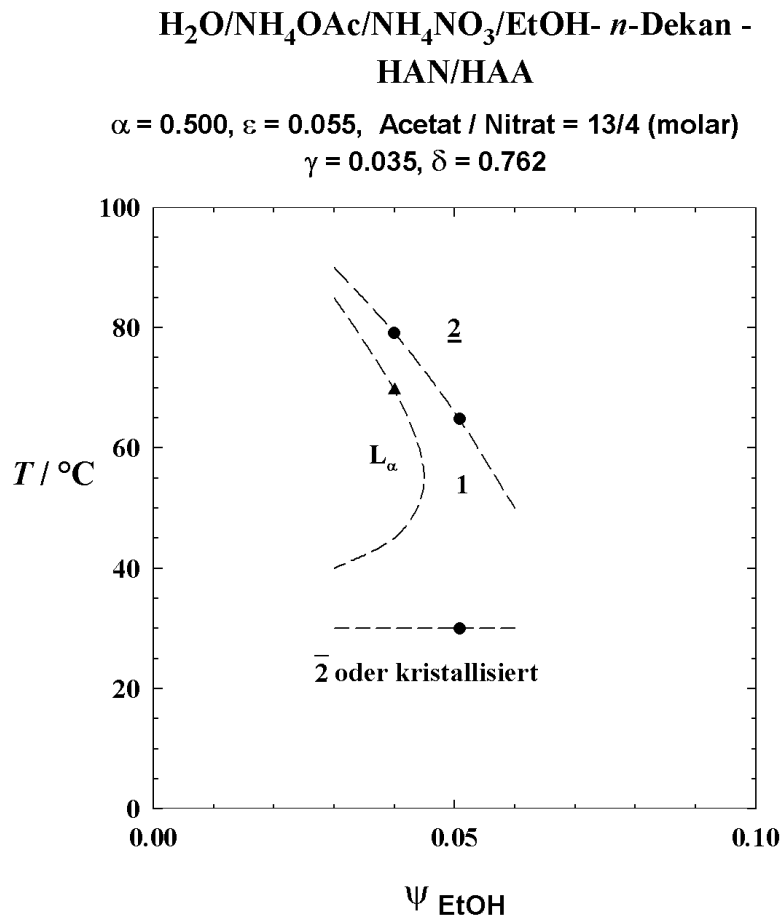


Abb 3.10: Unterdrückung der lamellaren Phase durch Ethanolzugabe beim phasenaufgeweiteten System H₂O / Ammoniumnitrat / Ammoniumacetat/Ethanol - *n*-Dekan - HAN / HAA.

Als drittes Alkylammoniumtensid wurde Hexadekylammoniumchlorid hergestellt. Hierzu wurden wenige Messungen des Phasenverhaltens durchgeführt, die aber zu keiner fest und reproduzierbar bestimmbar Phasengrenze führten. Die Untersuchungen hierzu wurden, gerade im Hinblick auf die mangelnde Anwendbarkeit als Kraftstoffsystem, nicht so intensiv durchgeführt, wie bei den anderen beiden Tensiden. Es wurde aber mehrfach der Phasenübergang $\underline{2} \rightarrow 1$ bei Temperaturerhöhung beobachtet, was auf nichtionisches Phasenverhalten hindeutet.

3.1.4 Mikroemulsionen mit kat- und anionischen Tensiden

Mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen drängte sich die Frage auf, ob es möglich sei, Mikroemulsionen mit einer äquimolaren Mischung aus kationischem und anionischem Tensid herzustellen. Genauer gesagt soll das Gegenion des einen Tensides das andere Tensid sein. Zu erwarten war eine starke Reduktion der Hydrophilie der Kopfgruppe, denn die Hydrathülle der Ionen sollte durch die direkte Nachbarschaft der Gegenionen stark verkleinert werden. Setzt man zu lange Alkylketten ein, so ist man auf den Einsatz von Cotensiden angewiesen [81,82].

Als Tenside wurden Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren gewählt. Die Länge der Kohlenstoffkette wurde auf etwa 6 bis 10 Atome abgeschätzt, wobei nicht berücksichtigt wurde, mit welcher Kopfgruppe die Alkylkette verbunden war. Die Suche nach dem einphasigen Bereich wurde wie gehabt durch Variation der hydrophoben Kettenlänge vollzogen. Dies war besonders einfach, weil die kleinen Tensidmoleküle eine schnelle Auftrennung der Proben zur Folge hatten.

Als anionische Komponente standen alle Säuren von Hexansäure bis Dekansäure zur Verfügung. Als Amine wurden nur Hexyl-, Oktyl- und Decylamin eingesetzt. Die Tenside wurden durch Vermischen gleicher (molarer) Mengen Säure und Amin hergestellt. Diese Mischungen, wie zum Beispiel Oktylammoniumheptanat stellten mittelviskose, ionische Flüssigkeiten dar. Als Ausgangssystem wurde wiederum das System H₂O - *n*-Dekan - Tensid gewählt. Die Suche nach einer Formulierung für eine Mikroemulsion wurde nach Methode 2, analog zu den bisherigen Messungen, durchgeführt. Bei einer mittleren Kettenlänge von 7,25 konnten Fischdiagramme vermessen werden.

H₂O / NaCl - *n*-Dekan - Oktylammoniumheptanat / Hexylammoniumheptanat

$$\alpha = 0.50, \delta = 0.25$$

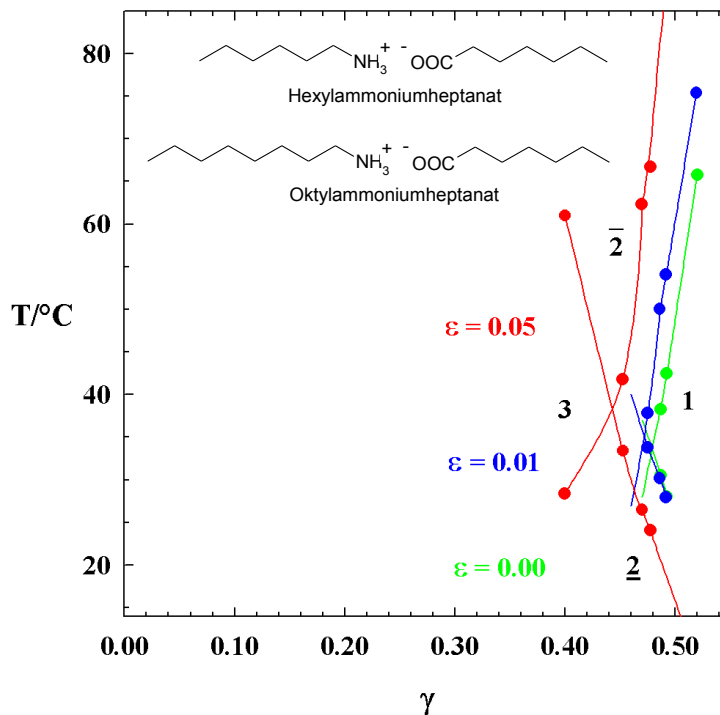


Abb. 3.11: Mikroemulsion mit gemischt kat- und anionischen Tensiden im molaren Verhältnis Kation : Anion = 1.

Die Effizienz dieser Systeme ist entsprechend der geringen Hydrophilie und Hydrophobie des Tensids gering. Im salzfreien System H₂O - *n*-Dekan - Oktylammoniumheptanat / Hexylammoniumheptanat mit $\alpha = 0.50$ und $\delta = 0.25$ liegt $\tilde{\gamma}$ bei 0.48. Salzzugabe macht das Tensid hydrophiler und effizienter. Ein höherer Salzgehalt von $\epsilon = 0.01$ bzw. 0.05 verschiebt den X-Punkt auf $\tilde{\gamma} = 0.47$ bzw. $\tilde{\gamma} = 0.44$, wobei \tilde{T} von 32°C auf 35°C bzw. 38°C angehoben wird. Ersteres ist dadurch begründet, dass Ionen zwischen die Tensidköpfe dringen können und sie so etwas mehr Platz in der Grenzfläche beanspruchen. Letzteres könnte dadurch begründet sein, dass die Tenside stärker dissoziieren und so sich mehr Tensidmoleküle in der Grenzfläche aufhalten. Die gesteigerte Effizienz bei geringen Salzgehalten entspricht den Beobachtungen, die unter anderem auch bei AOT gemacht wurden. Im Gegensatz zu den Mikroemulsionen mit AOT ist die Phasenabfolge aber nichtionisch und die Anwesenheit von Salzen ist nicht notwendig, um eine Mikroemulsion herzustellen.

3.1.5 Mikroemulsionen mit AOT und SDS

Nachdem erkannt wurde, dass Ammoniumseifen und auch einige Alkylammoniumsalze nichtionisches Phasenverhalten zeigen, stellte sich die Frage, ob ein großer Teil einschwänziger, ionischer Tenside nichtionisches Phasenverhalten hat. SDS ist das meist benutzte Tensid. Selbst durchgeführte Messungen der Systeme $\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{SDS} / \text{Butanol}$ mit $\alpha = 0.352$, $\gamma = 0.320$ und $\delta = 0.756$ sowie $\alpha = 0.352$, $\gamma = 0.323$ und $\delta = 0.748$, ergaben die temperaturabhängige Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$, was für einen starken Einfluss des Cotensids auf die Phasenabfolge spricht. Um dies zu umgehen, wurde versucht mit anderen Methoden an diese Informationen zu gelangen.

Um experimentell zu untersuchen, ob SDS (oder allgemein SDS-Analoga, *n*-Alkylsulfate) nichtionisches Phasenverhalten hat, kann das charakteristische Verhalten von Tensidmischungen aus ionischen und nichtionischen Tensiden genommen werden. Hierzu nimmt man ein Tensid mit bekanntem Phasenverhalten wie zum Beispiel AOT, das Tensid mit unbekanntem Phasenverhalten, variiert ihr Mischungsverhältnis und untersucht die Proben auf ihr Phasenverhalten. Droht das System bei zunehmendem δ aus dem Messfenster zu geraten, so kann dies mit Salzzugabe zumindest zum Teil ausgeglichen werden. Ist eine starke und mit zunehmendem δ sich verstärkende Abhängigkeit der Temperaturlage der *x*-Punkte von δ entsprechend Abbildung 2.9 zu beobachten, so liegt mit großer Wahrscheinlichkeit ein System mit

Als Tensid mit ionischem Phasenverhalten wurde AOT verwendet und das Wasser zu Öl Verhältnis mit $\alpha = 0.50$ gewählt. Zu Beginn wurde das System $\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}$ ohne SDS vermessen. Anschließend wurden Mikroemulsionen mit immer höherem Anteil von SDS an der Tensidmischung untersucht. Ein typisches Phasendiagramm von Systemen der Art $\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} / \text{SDS}$ mit $e = 0.025$ und einem relativ geringem δ von 0.15 ist in Abb. 3.12 dargestellt.

H₂O/NaCl - *n*-Dekane -AOT/SDS

$$\alpha = 0.500, \delta = 0.15, \varepsilon = 0.025$$

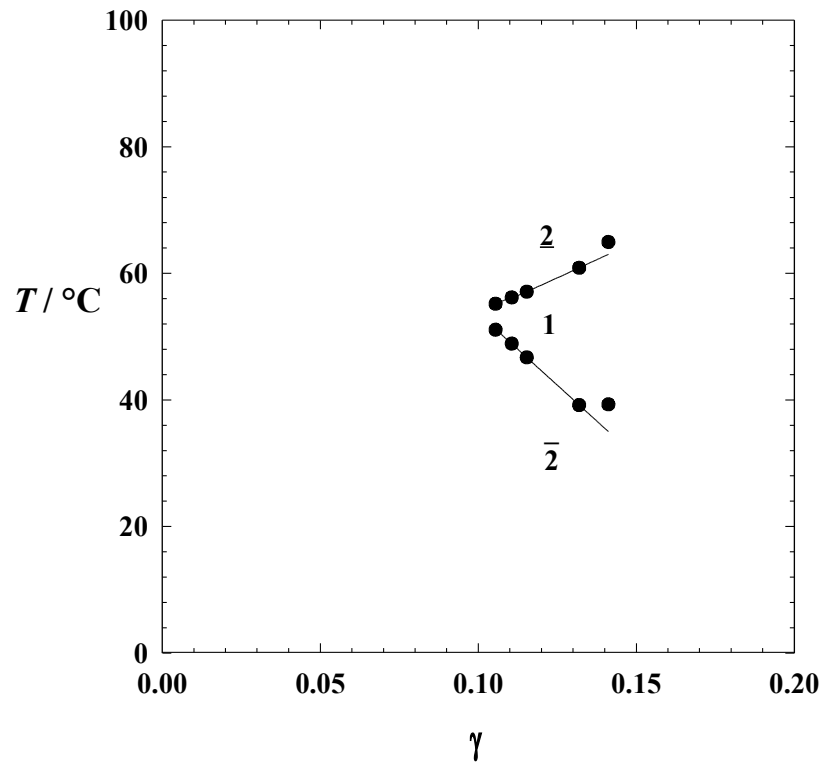


Abbildung 3.12: *Typisches Phasendiagramm von Mikroemulsionen mit AOT-SDS-Tensidmischungen mit geringem SDS-Gehalt.*

Hierbei wurde beobachtet, dass bei Zugabe des hydrophileren Tensids SDS zum reinen System (siehe Anhang 6.5) die Tensidmischung wie zu erwarten hydrophiler wurde. Bei höherem SDS-Gehalt wurde die Messung zunehmen δ schwieriger, weil die Probe chemisch immer instabiler wurde und die lamellare Phase immer deutlicher in den Vordergrund trat (Siehe Abb. 3.13).

H₂O/NaCl - *n*-Dekan -AOT/SDS

$$\alpha = 0.500, \delta = 0.3040, \varepsilon = 0.0605$$

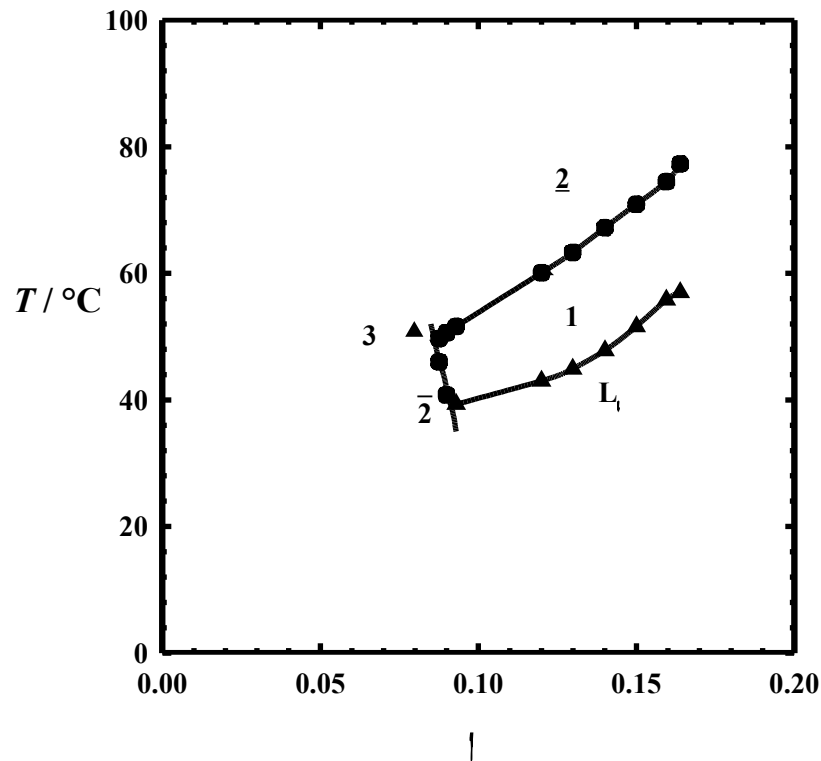


Abbildung 3.13: Typisches Phasendiagramm von Mikroemulsionen mit AOT-SDS-Tensidmischungen mit höherem SDS-Gehalt.

Um bei noch höheren Tensidgehalten die lamellare Phase weiter zu unterdrücken wurde das Phasenverhalten durch den Salzgehalt zu höheren Temperaturen verschoben. Dies lieferte aber keine reproduzierbaren Ergebnisse, weil die chemische Zersetzung der Tenside zu schnell war. Es muss aber eine hoher Anstieg der monomeren Löslichkeit mindestens einer Tensidkomponente vorliegen, denn es wurde im System mit $\gamma = 0.09$, $\delta = 0.50$ und $\varepsilon = 0.13$ bei Temperaturerhöhung der Phasenübergang $1 \rightarrow 3$ beobachtet, der bei einer normalen Probe nicht zu beobachten ist. Dieses Verhalten lies sich mit einer Probe mehrmals hintereinander reproduzieren, jedoch bei immer niedrigeren Temperaturen, weil sich die Probe sehr schnell zersetzte.

3.1.6 Langkettige SDS Analoga

Ziel der Untersuchungen war es ein Alkylsulfat zu finden, das ohne Cotensid eine Mikroemulsion ausbildet. Hierzu wurde wiederum vom System H₂O / NaCl - *n*-Dekan - Tensid ausgegangen. Es wurden Mischungen aus Wasser, NaCl, Dekan und Alkylsulfaten mit $\alpha = 0.5$ und $\gamma = 0.03 - 0.06$ angesetzt um zu schauen, in welcher Phase das Tensid

angereichert ist. Der Salzgehalt wurde Beginn mit $\epsilon = 0.01$ angesetzt und wenn sich die Probe im Zustand $\underline{2}$ abgesetzt hatte schrittweise bis zur Löslichkeitsgrenze erhöht. Die Proben mussten bei Alkylkettenlängen von $k = 18$ mehrere Stunden und bei Alkylkettenlängen von $k = 24$ einige Tage absetzen, bis man erkennen konnte, welcher Phasenzustand vorherrschte. Die HLB scheint bei einer Alkylkettenlänge zwischen 22 und 24 Kohlenstoffatomen zu liegen. Es wurde aber weder eine Einphasigkeit gefunden noch haben sich die Proben bei $k = 22 - 24$ so deutlich abgesetzt, dass man zweifelsfreie Aussagen über den Phasenzustand treffen konnte.

3.1.7 Mikroemulsionen mit AOT und Natriumoleat

Da die Untersuchung der Natriumalkylsulfate kein befriedigendes Ergebnis brachte wurde als Ersatz für ein stark dissoziierendes Natriumalkylsulfat eine Natriumfettsäure genommen, in der Annahme dass diese eine deutlich hydrophilere Kopfgruppe als Ammoniumfettsäuren hat. Aus Abschätzungen heraus und wegen der einfachen Verfügbarkeit sowie aus Kostengründen wurde für diese Untersuchungen Natriumoleat gewählt. Entsprechend der Untersuchung von SDS mit AOT sollte herausgefunden werden, ob das nichtionische Phasenverhalten von Ammoniumoleat auch beim besser dissoziierenden Natriumoleat gefunden werden kann. Hierzu sollte ebenfalls herausgefunden werden, ob eine Mischung aus ionisch und nichtionisch reagierendem Tensid vorhanden ist.

Es wurden also Systeme des Typs $H_2O / NaCl - n\text{-Dekan} - AOT / \text{Natriumoleat}$ mit $\alpha = 0.5$ ausgehend von $\delta = 0.0$ und einem zuerst geringen Salzgehalt von $\epsilon = 0.010$ untersucht (s. Abbildung 3.14).

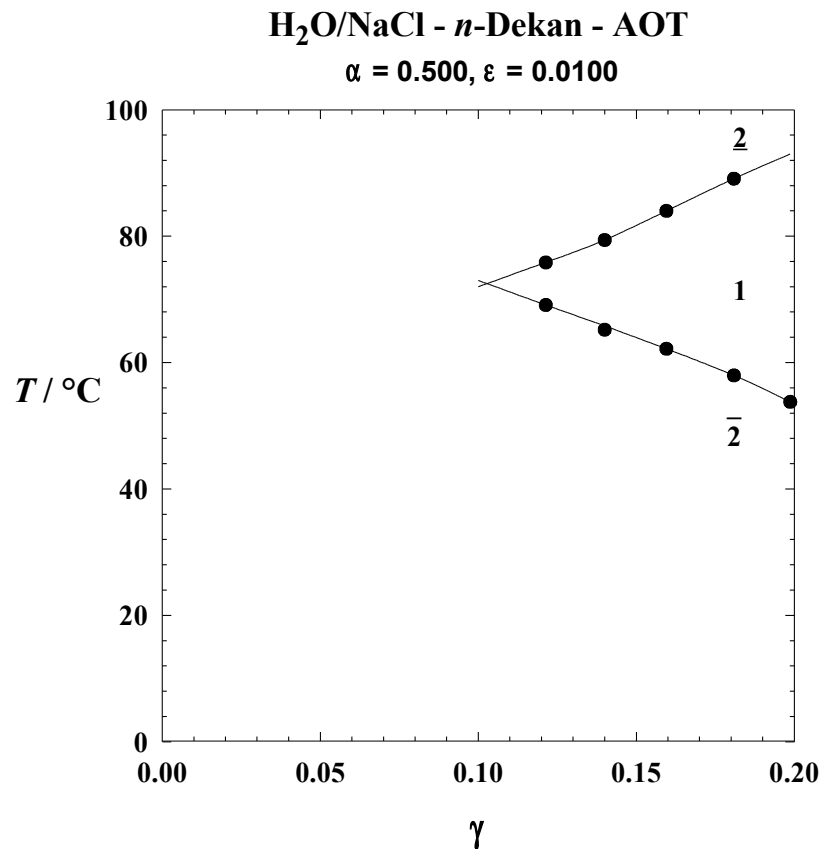


Abbildung 3.14: Der Startpunkt: T - γ -Schnitt ohne Cotensid bei einem geringen Salzgehalt.

In einem ersten Schritt wurde 10 % des AOTs durch Natriumoleat ersetzt (s. Abbildung 3.15). Schon mit diesen geringen Mengen Natriumoleat wird das System deutlich effizienter und $\tilde{\gamma}$ nimmt von 0.10 auf 0.055 ab und \tilde{T} verschiebt sich von 70 °C auf 40 °C. Eine Aufweitung des einphasigen Bereichs ist nicht deutlich zu erkennen, zumal bei einer derartigen Effizienzänderung eine Aufweitung nur schwer vergleichbar ist.

In weiteren Schritten wurde δ und wegen der starken Salzabhängigkeit der Temperaturlage des Phasenverhaltens auch ε erhöht. Das System mit $\delta = 0.20$ und $\varepsilon = 0.02$ (s. Abbildung 3.16) zeigt aber keine sonderlichen Änderungen zu dem vorigen Diagramm, abgesehen davon dass eine Aufweitung des einphasigen Bereichs zu erkennen ist.

**H₂O/NaCl - *n*-Dekan -
AOT/NaOleat**

$\alpha = 0.500, \varepsilon = 0.010, \delta = 0.10$

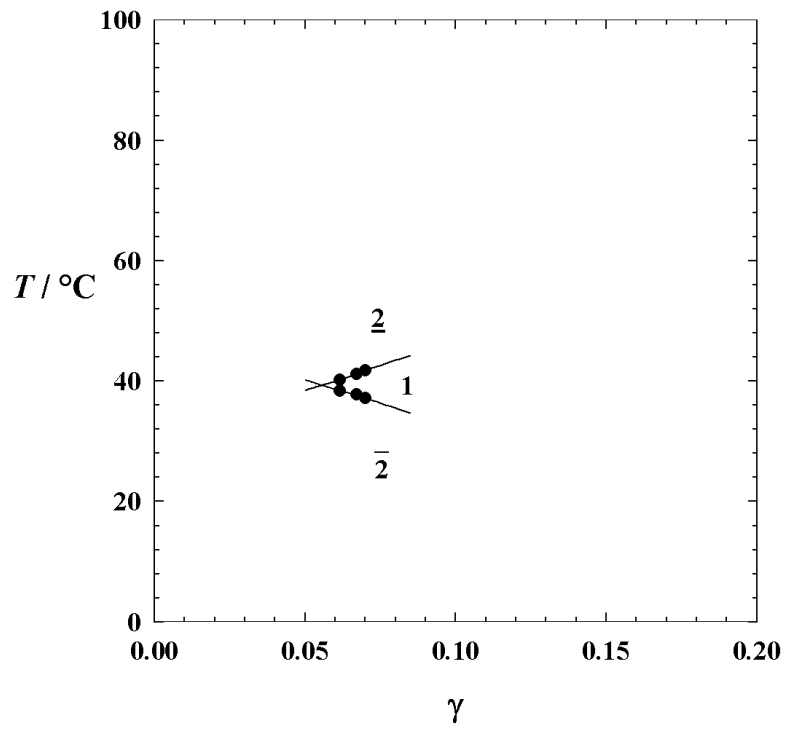


Abbildung 3.15: Anteil von 10% Natriumoleat in der Tensidmischung. Das System wird effizienter.

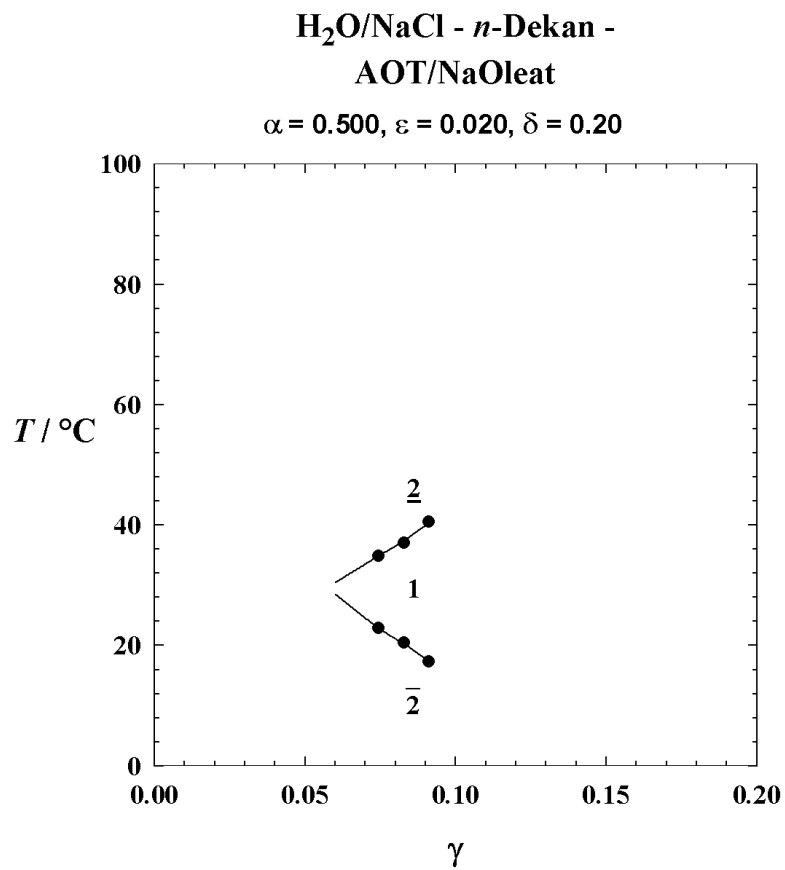


Abbildung 3.16: Bei einem Anteil von 20 % Natriumoleat in der Tensidmischung ist eine Aufweitung des einphasigen Bereichs zu erkennen.

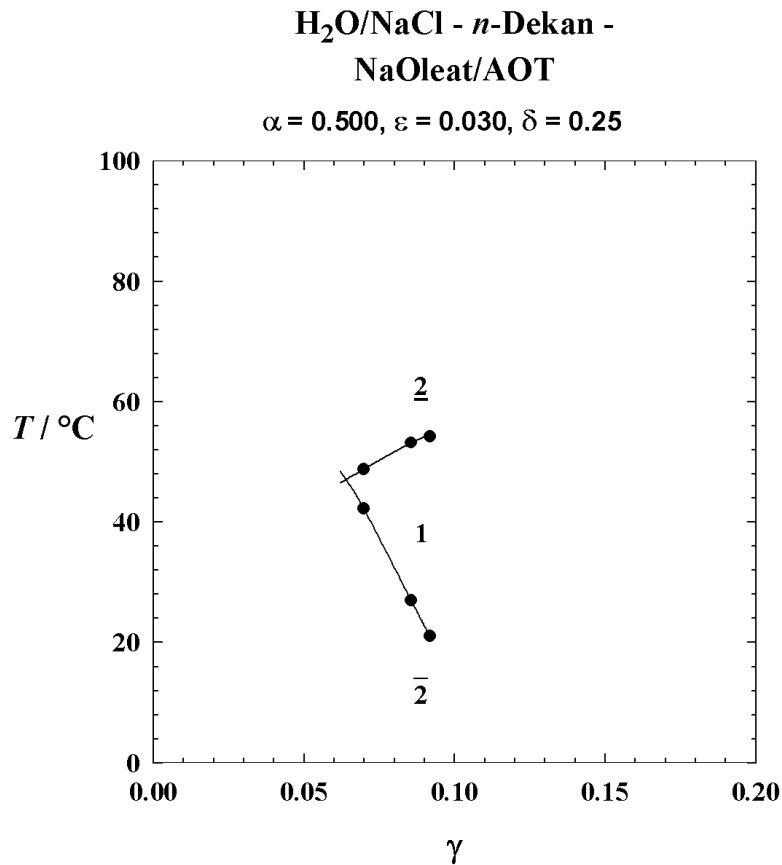


Abbildung 3.17: Bei einem Anteil von 25 % Natriumoleat in der Tensidmischung ist die Aufweitung des einphasigen Bereichs noch deutlicher ausgeprägt. Die Zersetzung einer Tensidkomponente fängt an sich auf die Messung auszuwirken.

Wird δ weiter auf 0.25 erhöht so kann bei $e = 0.03$ eine zunehmende Aufweitung des einphasigen Bereichs beobachtet werden (s. Abbildung 3.17). Außerdem ist ein Problem zu beobachten, das schon bei den Systemen H₂O / NaCl - *n*-Dekan - AOT / SDS eine genaue Messung der Phasendiagramme verhindert hat (vergleiche Kapitel 3.1.6): Eine Tensidkomponente zersetzt sich und das Phasenverhalten verschiebt sich mit der Messzeit merklich. So ist in Abbildung 3.17 das Phasenverhalten mit niedrigerem γ zu deutlich höheren Temperaturen verschoben.

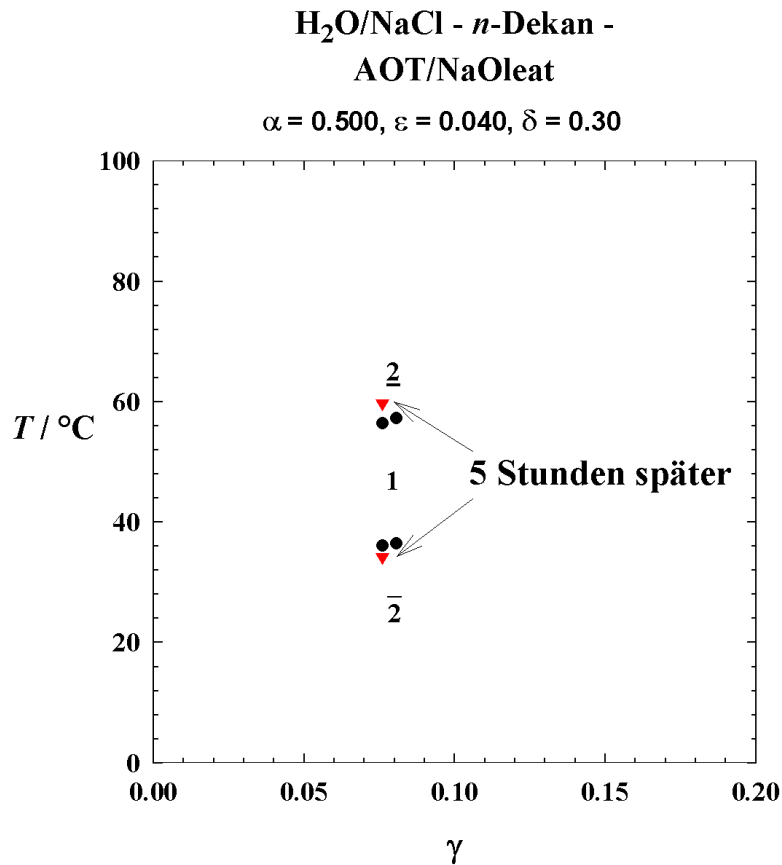


Abbildung 3.18: Schon bei einem Anteil von 30 % Natriumoleat in der Tensidmischung wird die Vermessung des Phasendiagramms eher zum Ratespiel, weil die Zersetzung der Tensidmischung immer schneller und die Absetzzeiten immer länger werden. Nach 5 Stunden Absetzzeit wurde die Probe bei $\gamma = 0.076$ erneut vermessen (dreieckige Messpunkte). Die Phasengrenzen änderten sich deutlich.

Die Messungen des Phasenverhaltens werden bei $\delta = 0.30$ und $\varepsilon = 0.04$ eher zum Ratespiel als zu einer exakten Messung. Um dies zu belegen wurden bei $\gamma = 0.076$ die Phasengrenzen vermessen und die Probe 5 Stunden bei 35.6 °C belassen. Anschließend wurden die Phasengrenzen erneut vermessen. Die Änderung ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Das weitere Vermessen des Phasendiagramms wurde daraufhin eingestellt, da die Auswirkungen der Zersetzung einer Tensidkomponente sich um so deutlicher bemerkbar machen, je niedriger die Tensidkonzentration ist.

3.1.8. Mikroemulsionen mit C₁₂E₇ und NaOleat

Als Gegenstück zu den Untersuchungen der δ -Variation im System H₂O / NaCl - *n*-Dekan - AOT / Natriumoleat, in denen das Verhalten des Oleats im Zusammenwirken mit einem Tensid ionischer Phasenabfolge untersucht wurde, steht die Untersuchung des Systems H₂O / NaCl - *n*-Dekan - C₁₂E₇ / Natriumoleat, in denen ein Tensid mit nichtionischem Phasenverhalten als Ausgangspunkt genommen wird. Die Wahl des Tensids mit nichtionischem Phasenverhalten fiel deswegen auf C₁₂E₇, weil das Tensidsystem H₂O - *n*-Dekan - C₁₂E₇ mit $\tilde{T} = 66$ °C eine mittlere Temperaturlage aufweist und das Tensid effizient ist. Letzteres dient dazu, eine Aufweitung des einphasigen Bereichs schon frühzeitig erkennbar zu machen (vergl. Kapitel 3.1.7).

Das System H₂O / NaCl - *n*-Dekan - C₁₂E₇ / Natriumoleat mit $\alpha = 0.5$, $\delta = 0$ und $\varepsilon = 0.0975$ wurde nicht vermessen, weil hierüber ausreichend Informationen in der Literatur zu finden sind [54, 55]. Das System mit $\varepsilon = 0$ hat ein $\tilde{T} = 66$ °C, eine Erhöhung von ε auf 0.0975 sollte diesen Punkt nur um einige °C zu tieferen Temperaturen verschieben. Im ersten Schritt wurde also ein System mit $\delta = 0.25$ und durch Salzzugabe das Phasenverhalten in einen für die Messungen günstigen Bereich gebracht. Dies ergab ein ε von 0.0975 für die darauf folgende Messung des T- γ -Schnitts (s. Abbildung 3.19). Der X-Punkt kann auf $\tilde{\gamma} = 0.068$ und $\tilde{T} = 54.1$ °C geschätzt werden.

**H₂O / NaCl - *n*-Dekan -
C₁₂E₇ / NaOleat**

$\alpha = 0.500, \varepsilon = 0.0975, \delta = 0.25$

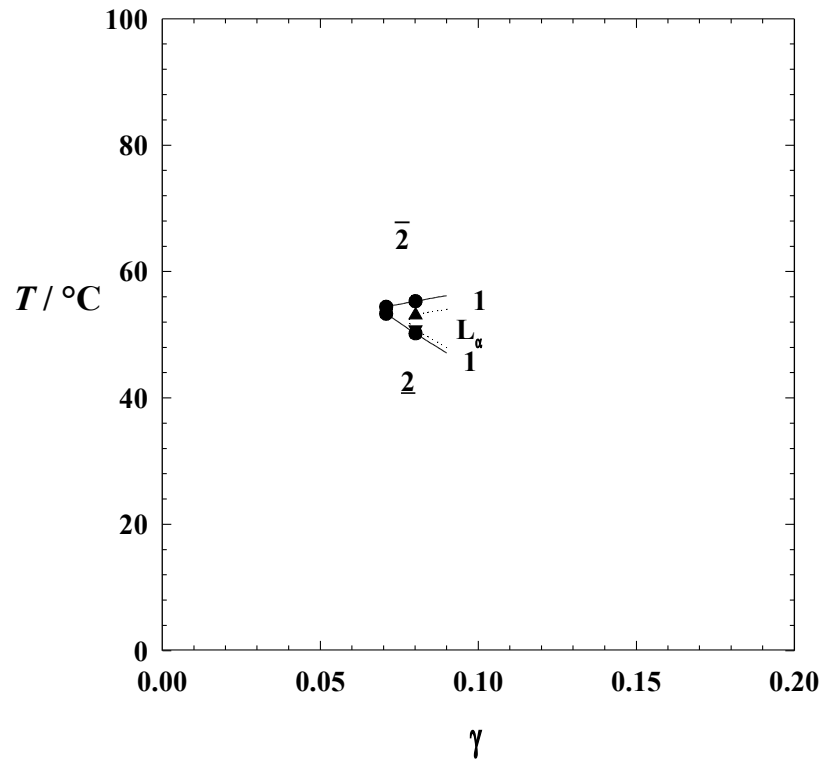


Abbildung 3.19: *Phasendiagramm einer Mikroemulsion mit einer Tensidmischung aus C₁₂E₇ und Natriumoleat mit $\delta = 0.25$. Trotz des hohen Salzgehaltes von $\varepsilon = 0.0975$ ist die lamellare Phase deutlich ausgeprägt.*

Wird bei gleichem ε der Anteil Natriumoleat auf $\delta = 0.50$ erhöht, so ändert sich die Temperaturlage des X-Punktes kaum ($\tilde{T} = 52.0^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.034$). Trotz der Effizienzsteigerung des Systems nimmt die Steilheit der Phasengrenzen zwar zu, dies ist aber nicht so ausgeprägt wie beim System H₂O / NaCl - *n*-Dekan - AOT / Natriumoleat (siehe Kapitel 3.1.7).

**H₂O / NaCl - *n*-Dekan -
C₁₂E₇ / NaOleat**

$\alpha = 0.500, \varepsilon = 0.0975, \delta = 0.50$

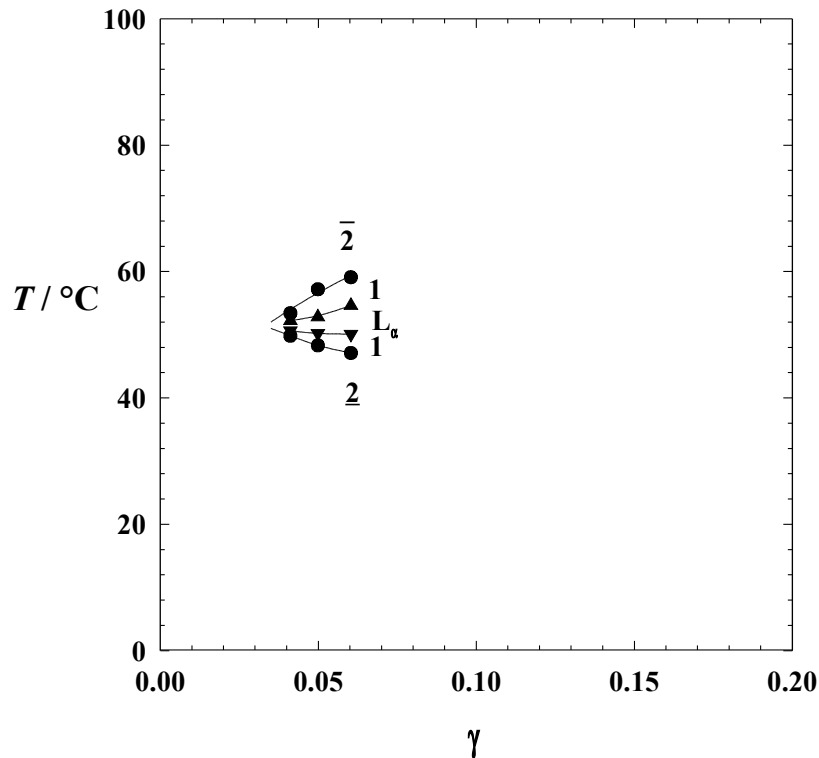


Abbildung 3.20: Bei $\delta = 0.50$ sind die Phasengrenzen nicht wesentlich steiler als bei $\delta = 0.25$ (vergl. Abbildung 3.19). Die lamellare Phase tritt deutlicher in den Vordergrund.

Eine weitere Erhöhung von δ auf 0.75 musste ebenfalls nicht durch eine Änderung der Salzkonzentration ausgeglichen werden (s. Abbildung 3.21). Die Temperaturlage des X-Punktes kann auf etwa 50 °C abgeschätzt werden, $\tilde{\gamma}$ scheint deutlich unter 0.02 zu liegen. Die Phasengrenzen werden nicht deutlich steiler. Die lamellare Phase ist noch stärker ausgeprägt. In einer weiteren Probe wurde δ auf 0.80 erhöht. Bei $\gamma = 0.04$ wurden nur die Phasenzustände $\bar{2}$ und L_α gefunden. Hier scheint also die lamellare Phase ein originär einphasigen Bereich komplett zu dominieren. Da eine Vermessung des Systems bei niedrigeren Tensidkonzentrationen wegen der starken Streuung der Mikroemulsionsphase nicht möglich war und bei höheren Tensidkonzentrationen eine noch stärkere Dominanz der lamellaren Phase zu erwarten war, wurden hier die Messungen zu den Systemen H₂O / NaCl - *n*-Dekan - C₁₂E₇ / Natriumoleat eingestellt.

H₂O / NaCl - *n*-Dekan -

C₁₂E₇ / NaOleat

$\alpha = 0.500, \varepsilon = 0.0975, \delta = 0.75$

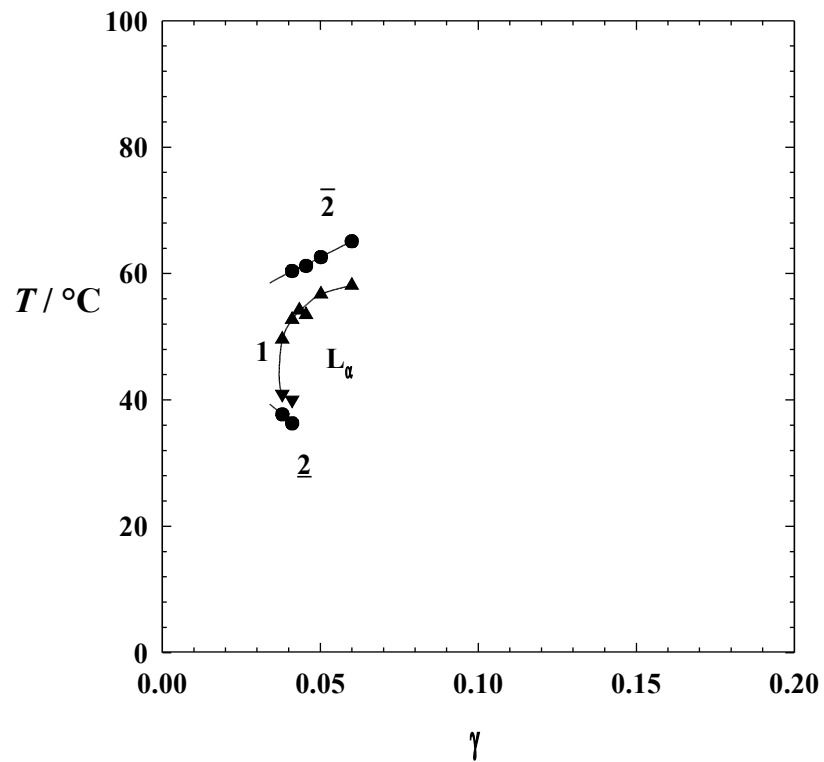


Abbildung 3.21: Sind 75 % des C₁₂E₇ durch Natriumoleat ersetzt, so ist die lamellare Phase deutlich ausgeprägt. Die lamellare Phase wird sehr dominant, aber die Phasengrenzen werden nicht deutlich steiler.

3.2. Wasserdiesel - die Formulierung

3.2.1 Stand der Entwicklung

In Zusammenarbeit mit *Nawrath* wurden erste, für die Verbrennung geeignete Kraftstoffmikroemulsionen entwickelt. Das Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/\text{Ammoniumcarbonat}$ – Diesel – Lutensol®TO5/AOT bei einem Öl zu Wasser plus Öl Massenbruch $\alpha = 0.80$, einem Elektrolytgehalt in der wässrigen Phase von $\varepsilon = 0.04$ und einer synergistischen Mischung aus dem technischen, nichtionischen Tensid Lutensol®TO5 und dem ionischen AOT bei einem Massenbruch an ionischem Tensid von $\delta = 0.30$ zeigte hinreichende Temperaturstabilität im Bereich der Raumtemperatur und war vergleichsweise effizient. Das Phasendiagramm ist in der folgenden Abbildung 3.22 gezeigt. Aufgrund der der starken Lichtstreuung der Probe ließen sich die Phasengrenzen unterhalb $\gamma = 0.07$ nicht mit herkömmlichen Methoden bestimmen.

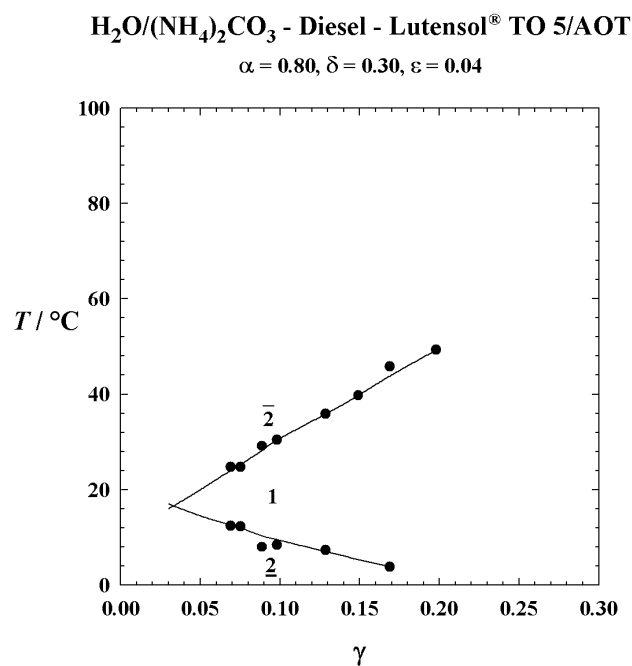


Abbildung 3.22: Phasendiagramm des ersten für Verbrennungsexperimente verwendeten Systems. Für die Verbrennung wurde ein Tensidgehalt von $\gamma = 0.10$ gewählt [41].

Erste Verbrennungsexperimente zeigten bereits das große Potential von temperaturstabilen, wasserhaltigen Mikroemulsionskraftstoffen. Bei einem Wasseranteil von 17.3% konnte in einem einfachen Motor bei etwa gleichbleibendem Verbrauch die Emission von NO_x um bis zu 26% reduziert werden und die Filter-Smoke-Number (FSN), die ein Maß für die Rußpartikelemission darstellt, um bis zu 37%. Die Emission von CO wurde um bis zu 32%

gesenkt, wohingegen der Anteil unverbrannter Kohlenwasserstoffe allerdings um bis zu 32% anstieg. Hervorzuheben ist, dass das unerwünschte Ruß-NO_x Trade Off nicht beobachtet werden konnte. Ausserdem stieg der Wirkungsgrad des Motors leicht an.

Aufgrund dieser positiven Ergebnisse liefert das in Abbildung 3.22 dargestellte Mikroemulsionssystem gute Voraussetzungen für eine systematische Optimierung. Im Vordergrund der Optimierung sollte die grundlegende Art der Formulierung stehen, um mit ersten Verbrennungsexperimenten festzustellen, welche Parameter der Formulierung sich in welcher Weise auf das Brennverhalten im Motor auswirken.

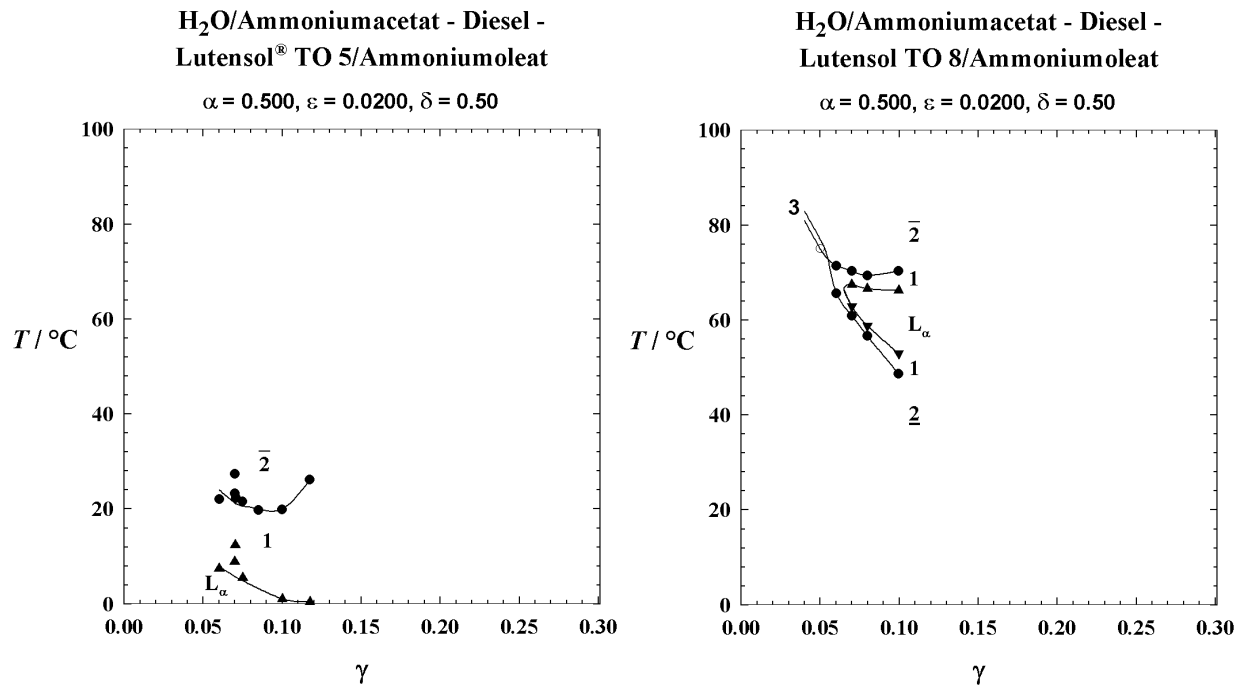
3.2.2 Optimierung – Ammoniumoleat als ionisches Tensid

Der erste Schritt in der Optimierung von Dieselmikroemulsionen war der Ersatz des schwefelhaltigen AOT. Ein Gehalt von ca. 2 Promille Schwefel im Kraftstoff ist weder für die Umwelt noch - wie sich bei späteren Versuchen zeigte - für den Motor vorteilhaft [41]. Es wurde ein ionisches Tensid gesucht, das nur aus den Atomen besteht, die ohnehin bei der Verbrennung vorkommen (H, C, O, N). Außerdem sollte das Tensid kostengünstig sein.

An dieser Stelle boten sich Ammoniumsalze der Fettsäuren, vornehmlich Ammoniumoleat an. Fettsäuren sind kostengünstig zu produzieren und Ammoniak ist eines der ältesten Massenprodukte der chemischen Industrie. Als Modellsubstanz für die folgenden Untersuchungen wurde Ölsäure „reinst“ mit einem Reinheitsgrad von 58% eingesetzt. Die Nebenbestandteile waren weitere Fettsäuren, hauptsächlich Stearinsäure. Die Verunreinigung durch weitere Fettsäuren bietet den Vorteil, dass der für Fettsäuren ohnehin niedrige Festpunkt von etwa 20 °C auf unter 0 °C herabgesetzt wird. Die verwendete Ölsäure war in der Zusammensetzung vergleichbar mit hochqualitativen, technischen Produkten, um einen späteren Wechsel auf industrielle Produkte problemlos durchführen zu können.

In ersten Versuchen ließ sich das AOT leicht durch Ammoniumoleat ersetzen. Als Salz wurde statt des Ammoniumcarbonats das besser dissoziierende Ammoniumacetat verwendet. In den Phasendiagrammen von Systemen des Typs H₂O/Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol[®]TO5/Ammoniumoleat konnte aber die Aufweitung der Einphasenbereiche nicht in der Art beobachtet werden, wie sie mit AOT zu sehen war (s. Abbildung 3.23). Zusätzlich dazu bildete sich bei mittleren Temperaturen eine ausgeprägte lamellare Phase. Gerade bei geringen Tensidkonzentrationen trat ein weiteres Problem auf: die Phasentrennung im Temperaturbereich unterhalb des Einphasengebietes war kinetisch gehemmt. Aufgrund der

langen Absetzzeiten im Bereich von Wochen wurde bei tiefen Temperaturen die unteren Phasengrenzen nicht vermessen.

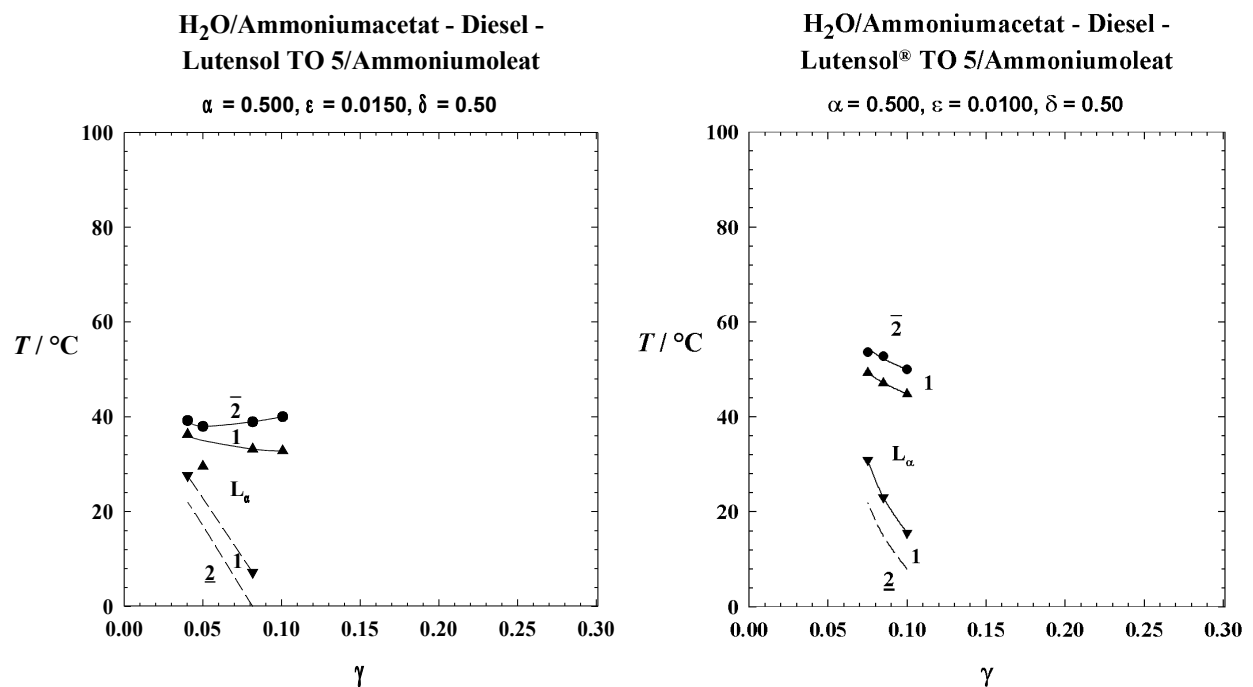


Abbildungen 3.23a und 3.23b: *Phasendiagramm rückstandsfrei brennbarer Mikroemulsionen. Das linke Diagramm zeigt eine Mischung, die von der Art her als Treibstoff eingesetzt werden kann. Rechts ist der prinzipielle Aufbau dieser Diagramme zu sehen. Hier wurde ein hydrophileres Tensid verwendet, damit bei höheren Temperaturen der komplette einphasige Bereich vermessen werden konnte.*

Um dennoch eine Information über den Verlauf der unteren Phasengrenze zu bekommen, wurde ein vergleichbares System mit schnellerer Kinetik, also bei höheren Temperaturen vermessen. Hierzu wurde die Hydrophilie des nichtionischen Tensids durch einen Wechsel von Lutensol®TO5 (C₁₃E₅) zu Lutensol®TO8 (C₁₃E₈) erhöht. Als Folge sollte das Phasenverhalten um etwa 30 bis 60 °C zu höheren Temperaturen hin verschoben sein. Wie in Abbildung 3.23b zu sehen ist, hat die Verlängerung der hydrophilen Kette im System H₂O/Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol®TO8/Ammoniumoleat mit $\alpha = 0.5, \varepsilon = 0.02, \delta = 0.50$ die obere Phasengrenze bei $\gamma = 0.10$ um 50 °C im Vergleich zum System mit Lutensol®TO5 nach oben verschoben. Die untere Phasengrenze konnte nun problemlos vermessen werden.

Mit dem System H₂O/Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol®TO5/Ammoniumoleat war es möglich, Mikroemulsionen herzustellen, die über längere Zeit lagerstabil waren und gute

Verbrennungseigenschaften zeigten. Die genaue Temperaturlage der Einphasenbereiche konnte durch Variation des Salzgehalts nach Wunsch eingestellt werden (s. Abbildung 3.24).



Abbildungen 3.24a und 3.24b: Salzabhängigkeit des Phasenverhaltens. Ein zunehmender Salzgehalt macht die Tensidmischung hydrophober. Die gestrichelten Linien stehen für angenommene Phasengrenzen, die nicht experimentell nachgewiesen wurden.

Nachteile der Mischungen sind der relativ kleine einphasige Bereich, langsame Gleichgewichtseinstellung und die hohe Konzentration an Ammoniak. Sie führte dazu, dass die Proben immer nach Ammoniak rochen. Des weiteren hatten die Mischungen einen für die Anwendung ungünstig hohen pH, der die Korrosion vieler Metalle beschleunigt. Genauso wie bei Systemen mit Alkylammoniumsalzen als Tensidkomponente (Siehe Kapitel 3.1.3), ist hier die Empfindlichkeit der Mischung bezüglich Verunreinigungen nicht zu vernachlässigen.

Das Ziel weiterer Untersuchungen sollte sein, einfachere Systeme mit wenigen, preisgünstigen Komponenten zu finden, die ein großes Einphasengebiet aufweisen.

3.2.3 Optimierung – Ammoniumoleat als alleiniges Tensid

Das kostengünstige Ammoniumoleat wurde basierend auf den oben dargestellten Ergebnissen als Tensid ausgewählt. Zur Formulierung einer Mikroemulsion ist Ammoniumoleat als alleinige Tensidkomponente aufgrund der langen Alkylkettenlänge $k = 18$ zum einen viel zu effizient und zum anderen als einschwänziges ionisches Tensid zu hydrophil. Mischungen aus Wasser, Diesel und Ammoniumoleat sind auch bei geringen Tensidmengen stark lamellar und dadurch gelartig. Durch Additive wie sehr kurzkettige Alkohole (Ethanol, Propanol) lässt sich die Effizienz verringern [83-85].

Eine Probe mit gleichen Massen von Wasser und Diesel, $\alpha = 0.50$, und einem Gehalt von 30 % Ammoniumoleat, $\delta = 0.30$, wurde bis zur Einphasigkeit mit Ethanol versetzt. Hierbei wurde mit etwa 40 %, $\psi = 0.40$, viel Ethanol verbraucht und die benötigte Tensidmenge war sehr hoch. Um weniger Ethanol einsetzen zu müssen, wurde der Neutralisationsgrad auf 0.5 herabgesetzt. Der Neutralisationsgrad entspricht der Menge neutralisierter Säure im Verhältnis zur eingesetzten Menge der Säure. Die erhaltenen Systeme des Typs H₂O/Ethanol - Diesel - Ammoniumoleat/Ölsäure mit $\alpha = 0.5$, $\delta = 0.485$ und $\psi = 0.30$, $\psi = 0.40$ und $\psi = 0.50$ sind in Abbildung 3.25 dargestellt. Bei Temperaturen unter 5 °C bildete sich eine lamellare Phase aus. Die obere Phasengrenze lag über 90 °C. Die lamellare Phase war dünnflüssig und trennte sich nicht schnell ab. Diese Proben waren demnach für eine Anwendung in der motorischen Verbrennung sehr gut zu gebrauchen.

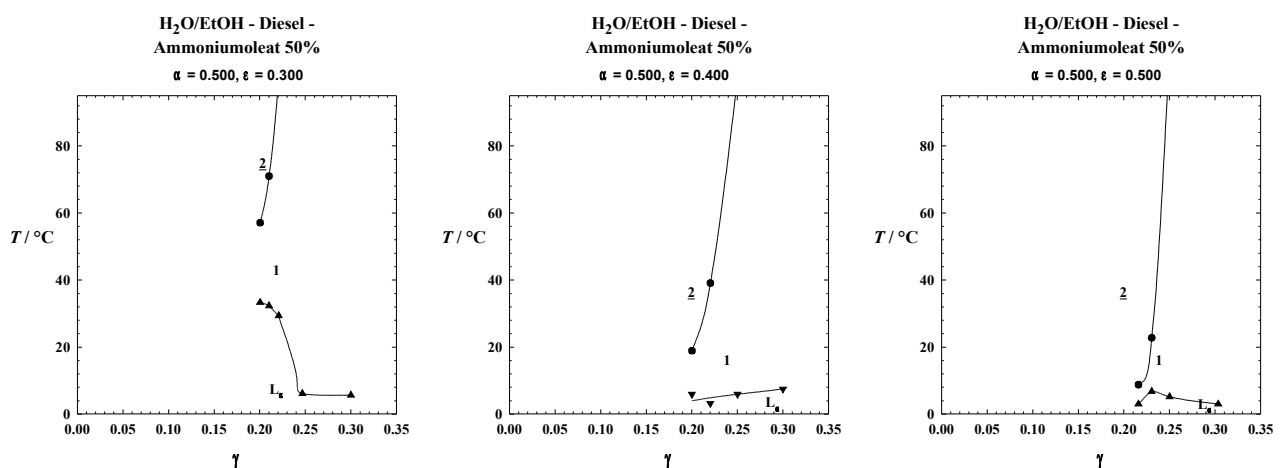


Abbildung 3.25a bis 3.25c: Abhängigkeit des Phasenverhaltens vom Alkoholgehalt der Proben.

Bei geringem Ethanolgehalt ist in Abb. 3.25a noch eine ausgeprägte lamellare Phase zu erkennen, die gerade bei geringen Tensidkonzentrationen bestimmend wird. Wird der Alkoholgehalt erhöht (s. Abbildungen 3.25b und 3.25c), so wird die lamellare Phase weitestgehend unterdrückt und bildet sich nur im Bereich unterhalb 5 °C aus. Der einphasige Bereich reicht mit einem Tensidanteil von $\gamma = 0.25$ oberhalb dieser lamellaren Phase bis über den Messbereich von 95 °C hinaus. Eine noch höhere Alkoholkonzentration lässt die Phasengrenze noch steiler und das System augenscheinlich leicht ineffizienter werden. Es konnte weder ein Einphasengebiet durch Variation von ψ bis zum Fischschwanzpunkt verfolgt werden, noch durch gezielte Variation von Neutralisationsgrad und Ethanolgehalt bei niedrigen Tensidkonzentrationen ein Einphasengebiet erhalten werden.

Die Tensidmischung aus Ammoniumoleat und Ölsäure in Gegenwart von Alkohol ist offensichtlich gut für verschiedene Öle einsetzbar. So wurden auch Mikroemulsionen mit Rapsöl, Rapssäuremethylester (RME, Biodiesel) und Ölsäure hergestellt, wobei nur der Ethanolgehalt angepasst werden muss. Die generelle Beobachtung der schlechten Mikroemulgierbarkeit von Fetten ist auch hier zu sehen, weswegen für die Solubilisierung des Rapsöls ein höherer Anteil von Tensiden in der Probe nötig war (s. Kapitel 6.3).

Einige Probenreste von Verbrennungsexperimenten wurden mit kleinen Mengen Glycerin und Ammoniumacetat versetzt, um die Toleranz gegenüber gängigen Additiven beziehungsweise Verunreinigungen zu testen. Es wurde kein erkennbarer Einfluss auf die Stabilität der Proben beobachtet. Dies ist besonders deswegen wichtig, weil so viele Aufreinigungsschritte, wie das Abtrennen von Wasser oder Glycerin, bei der Herstellung des Kraftstoffs wegfallen können.

3.2.4 Einsatz von Lipase zur Erzeugung der Ölsäure

Es wurden grundlegende Experimente zur Herstellung der für die Formulierung nötigen Oleate aus Pflanzenöl mit katalytischer Spaltung durch eine Lipase gemacht. Lipasen spalten durch Verseifung die Fettsäuren vom Glycerin ab [85]. Eine gute Übersicht zu diesem Thema liefert ein Artikel von *Carvalho* und *Cabral* aus dem Jahr 2000. [86]. Die gängigsten Lipasen, verseifen das Fett nicht vollständig sondern spalten nur die Fettsäuren an den Positionen 1 und 3 ab. Die mittlere Fettsäure verbleibt am Glycerin. Dieses Monoglycerid ist ebenfalls grenzflächenaktiv und dient als hydrophobes Cotensid.

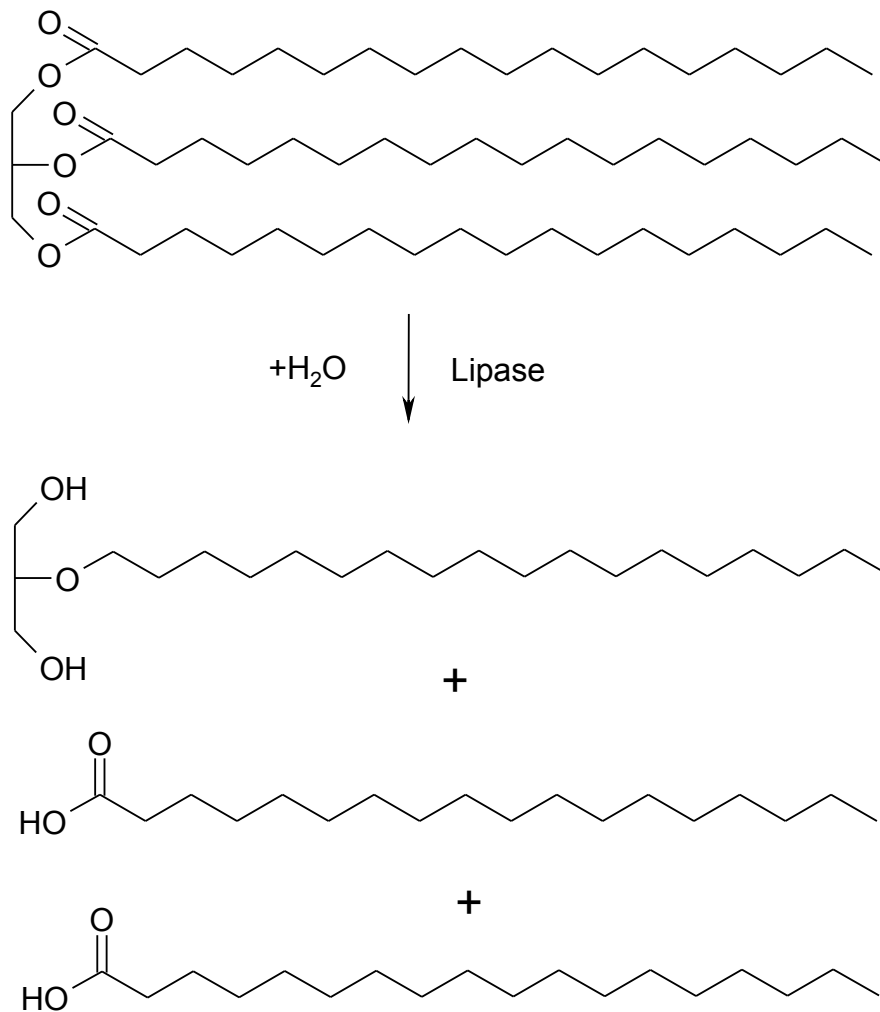


Abbildung 3.26: *Verseifung eines Öls (Tristerin) mit Lipase. Die gezeigte Lipase spaltet nur an der 1- und der 3-Position die Fettsäure ab.*

Für die Formulierung einer Kraftstoffmikroemulsion gibt es zwei Grundkonzepte. Das erste ist die vollständige Verseifung des Öls, eventuell in Gegenwart des Kraftstoffs. Anschließend kann das Reaktionsprodukt als Ölsäurekomponente in Mikroemulsionen mit beliebigen Kraftstoffen eingesetzt werden.

Das zweite Konzept ist die teilweise Spaltung des Öls. Es wird nur so viel Tensid hergestellt, wie für die Bildung der Mikroemulsion notwendig ist. Als Kraftstoff dient hier das nicht umgesetzte Pflanzenöl. Ein Zusatz von Diesel oder anderen Ölen ist hier nur bedingt, vor allem bei einem hohen Verseifungsgrad, möglich.

In dieser Arbeit wurden nur wenige, qualitative Experimente zur Aktivität der Lipase gemacht. Ziel dieser Untersuchungen war es, herauszufinden, unter welchen Bedingungen dieses Enzym katalytisch aktiv ist und eine Kraftstoffmikroemulsion hergestellt werden kann. Ein besonderes Augenmerk hierbei ist auch auf den Einfluss von Ethanol gelegt worden. Zur Untersuchung der Aktivität wurde die entstandene Säuremenge durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

Beispielsweise wurden 0.861 g Olivenöl, 0.375 g Ölsäure und 0.168 g Ammoniaklösung (Gehalt 0.0952), 0.576 g Wasser und 0,1 ml Lipaselösung 2.5 Stunden bei 40 °C gerührt. Die Mischung wurde in 20 ml Ethanol gelöst. Hierzu wurden 1.65 ml 2 molarer Natronlauge gelöst, bis beim pH-Meter der größte pH-Sprung pro Tropfen im Bereich um pH 10 gemessen wurde. Dies entsprach einer Ölsäuremenge von 932 g. Abzüglich der zugegebenen Ölsäure von 0.375 g waren somit 0.557 g Ölsäure entstanden. Aus der Verseifung des Olivenöls hätten, unter der Annahme dass Olivenöl reines Triolein ist, theoretisch 0.549 g Ölsäure entstehen können. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann also von einer vollständigen Verseifung des Fetts an zwei von drei Positionen ausgegangen werden.

Lipasen sind an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl aktiv und benötigen ein Tensid für die Ausbildung dieser Grenzfläche [87]. Eine Mischung aus Wasser, Rapsöl, Ölsäure und Lipase zeigte folglich keinen Reaktionsumsatz, weil die Ölsäure zu schwach amphiphil ist. Im Unterschied dazu reichten geringe Mengen Lutensol® TO 5 oder Ammoniumoleat mit Ölsäure (bzw. einige Tropfen Ammoniaklösung in Gegenwart von Ölsäure), um die Reaktion in Gang zu setzen.

Da Ethanol wahrscheinlich ein Bestandteil der Kraftstoffmischung sein wird, ist auch die Toleranz von Lipase gegenüber Ethanol untersucht worden. Es wurde schon bei einem Anteil von 1%, also weit geringeren Konzentrationen von Ethanol, als für die am Motorenprüfstand vermessenen Formulierungen nötig war, in der Mischung keine Aktivität der Lipase mehr festgestellt. Zum Starten der Reaktion ist die Anwesenheit eines ausreichend amphiphilen Tensids notwendig. Gezielt beendet werden kann die Reaktion relativ einfach durch Zugabe von Ethanol.

3.3 Verbrennungsexperimente

3.3.1 Formulierungen

In Kapitel 3.2 wurde die Entwicklung eines neuartigen Typs von Mikroemulsionen für die Verbrennung im Motor beschrieben. Um einen Überblick darüber zu bekommen, welchen Einfluss die Komponenten auf das Brennverhalten haben, wurden für Experimente am Motorenprüfstand der Gehalt an Wasser (s. Tabelle 6.1), Ethanol (s. Tabelle 6.2) und hydrophiler Komponente (Wasser und Ethanol) untersucht (s. Tabelle 6.3). Die Untersuchung auf die Auswirkung nur einer Komponente auf das Brennverhalten ist deswegen möglich, weil das System sehr flexibel bezüglich der Zusammensetzung ist (s. Kapitel 3.2.x). Außerdem wurden vier weitere Proben untersucht. Die erste Probe hatte einen geringeren Tensidgehalt, die zweite enthielt als Ölkomponente Ölsäure und die dritte Rapsöl (s. Tabelle 6.4). Als Referenz wurde ebenfalls reiner Diesel vermessen.

Bei zwei weiteren Messungen wurden zwei unterschiedliche Mikroemulsionen mit RME als Brennstoff untersucht und RME als Referenzkraftstoff verbrannt (s. Tabelle 6.5).

3.3.2 Messung am Motorenprüfstand

Die Messungen wurden analog zu Messungen von *Nawrath* an der Fachhochschule Trier in der Arbeitsgruppe von Professor Simon an einem 81 kW Deutzmotor durchgeführt. Aufgrund der großen Probenzahl wurden nur zwei Drehzahlen (1500 und 1800 U/min) und zwei verschiedene, relativ niedrige Lasten (50 und 150 Nm) gemessen. Die maximale Einspritzmenge pro Zündung war begrenzt. Ein erhöhter Wasseranteil reduzierte folglich die maximale Leistung des Motors. Um sicher zu gehen, dass bei allen Proben der Lastbereich angesteuert werden kann, wurde eine sehr niedrige Last gewählt. Zusätzlich zu den Kraftstoffmischungen wurde als Referenz eine Probe des Diesels bzw. des Biodiesels gemessen, mit dem die Mischungen angesetzt wurden.

Die Messergebnisse sind in den Tabellen 6.6 und 6.6 zusammengefasst. Der für Verbrennungsprozesse im Motor maßgebliche Energieinhalt eines Treibstoffs ist durch den unteren Heizwert H_u gegeben. Diesen erhält man durch Messungen oder kann ihn grob nach Gleichung 3.1 berechnen, wobei m_x der Massenanteil des jeweiligen Atoms bzw. der Verbindung in der Mischung ist [88]:

$$H_u \frac{\text{kg}}{\text{MJ}} = 34.0 \cdot m_C + 101.6 \cdot m_H + 6.3 \cdot m_N - 9.8 \cdot m_O - 2.5 \cdot m_{H_2O} \quad (3.1)$$

Der Heizwert von Diesel schwankt meist zwischen 39 und 43 MJ/kg [89-91]. Er wird hier mit 42 MJ/kg angenommen. Er unterliegt, wie auch der Heizwert anderer natürlicher Produkte, deutlichen Schwankungen. Der Heizwert von Biodiesel wird mit 37 MJ/kg nach Gl. (3.1) berechnet und angenommen. Da hier an zwei unterschiedlichen Messtagen gearbeitet wurde, ist auch zwei mal RME als Referenzkraftstoff vermessen worden. Probe 14 hat als Referenzkraftstoff RME1 und Probe 15 RME2 (s. Tabelle 6.5). Dabei kann man deutlich erkennen, dass der Kraftstoff im Motor an unterschiedlichen Tagen unterschiedlich verbrennt. Als Beispiel sei hier nur der Messwert der FSN bei 1500 U/min und 150 Nm genannt. Am einen Messtag wurde eine FSN von 14 und am anderen eine von 48 gemessen. Zudem sind die Messwerte für CO bei RME und seine Mikroemulsionen im Vergleich zu den anderen Mischungen (bei denen ja u.a. auch Pflanzenöl verbrannt wurde) zu hoch. Hier ist anzunehmen, dass Fehler in der Datenerhebung bei den Messungen von RME oder den anderen Messungen aufgetreten sind. Diese Diskrepanz konnten trotz Rücksprache mit der FH Trier nicht eindeutig ausgeräumt werden. Unter anderem aus diesem Grund wird auf die Auftragung von CO-Messwerten in Diagrammen verzichtet.

Wie bei Messungen am Motorenprüfstand üblich, wurden sogenannte Kennlinien für die einzelnen Schadstoffe aufgenommen. Dies sind die Auftragungen der Messwerte (NO_x, HC etc.) gegen die Leistung bei konstanter Drehzahl (s. Anhang 6.3).

3.3.3 Staubuntersuchung im schwefelhaltiger Abgasablagerungen

In den Untersuchungen von Axel Nawrath wurden Mikroemulsionen mit AOT als Treibstoff bei Messungen an Motorenprüfständen eingesetzt. Die Abgase der ersten Messungen an einem Hatz-Motor wurden mit einem DMA (differentiellen Mobilitätsanalysator) auf die Größe der Partikel untersucht.

Gleichartige Mikroemulsionen wurden später für Messungen an einem VW TDI - Motor eingesetzt. Hier sorgten Turboladerschäden für Probleme. Als Grund für die Schäden mussten Ablagerungen gesehen werden, die sich um die Flügel des Turboladers festgesetzt hatten. Diese Ablagerungen wurden nach Abschluss der Arbeiten von Herrn Nawrath am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 3.7 dargestellt.

Tabelle 3.7: *Elementaranalyse der Ablagerungen von Abgasen AOT-haltiger Mikroemulsionen im Turbolader.*

| | C in % | H in % | S in % |
|------------|--------|--------|--------|
| 1. Messung | 0.22 | 0 | 4.25 |
| 2. Messung | 0.25 | 0 | 6.08 |

4. Diskussion

Im Ergebnisteil konnte erstmals gezeigt werden, dass effiziente Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden ohne Zugabe von Cotensiden formuliert werden können. Das Phasenverhalten von Alkylsalzen schwacher Säuren bzw. Basen mit Alkylkettenlängen zwischen 12 und 16 Kohlenstoffatomen wurde in Mikroemulsionen des Typs $H_2O/Salz - n$ -Dekan – ionisches Tensid charakterisiert (s. Abbildungen 3.5 - 3.9). Ammoniumtridakanat, Tetradekylammoniumacetat und Hexadekylammoniumacetat sind in ihrer Effizienz mit den C_iE_j -Tensiden entsprechender Alkylkettenlänge vergleichbar. Die hieraus resultierenden niedrigen Werte für γ erlaubten lediglich eine Abschätzung der Effizienz des Systems auf Werte um $\tilde{\gamma} \approx 0.02$. Entgegen den Erwartungen zeigte lediglich das Tetradekylammoniumnitrat-System als Funktion der Temperatur eine ionische Phasenabfolge. Alle anderen Systeme zeigten eine nichtionische Phasenabfolge.

Interessant ist die Kombination von anionischen Ammoniumalkylaten und kationischen Alkylammoniumsalzen in einem Tensid. Die erhaltenen Tenside sind ionische Flüssigkeiten und können einfach durch Mischen von Säure und Amin hergestellt werden. Wenn man als Gegenion für ein Ammoniumalkylat anstelle des Ammoniumions ein Alkylammoniumion einsetzt, so ist die Gegenladung in der Grenzfläche gebunden. Die Nähe der Gegenladung lässt den Platzbedarf der Kopfgruppe deutlich schrumpfen. Um eine Mikroemulsion herzustellen, muss also die hydrophobe Kettenlänge wesentlich kürzer sein, als im Falle der Ammoniumalkylate oder Alkylammoniumsalze. Die resultierenden Mikroemulsionen des Typs $H_2O/NaCl - n$ -Dekan - Oktylammoniumheptanat/Hexylammoniumheptanat waren entsprechend ineffizient. Die temperaturabhängige Phasenabfolge war nichtionisch (s. Abbildung 3.11).

Im Hinblick auf eine Anwendung in Diesel-Mikroemulsionen wurden ebenfalls Alkylsalze starker Basen, wie z.B. Natriumoleat, in Systemen des Typs $H_2O/NaCl - n$ -Dekan – AOT/Natriumoleat und $H_2O/NaCl - n$ -Dekan – $C_{12}E_7$ /Natriumoleat als einschwänzige, ionische Tenside charakterisiert. Auftragungen von $\tilde{\gamma}$ versus δ (bezogen jeweils auf den Massenbruch an Natriumoleat) ergaben für das AOT-System das typische Verhalten ionisch/nichtionischer Tensidmischungen, wohingegen dieses Verhalten im $C_{12}E_7$ -System nicht beobachtet werden konnte (s. Abbildungen 3.15-3.21). Es ist nicht gelungen, eine cotensidfreie Mikroemulsion auf Basis von Natriumoleat herzustellen.

Basierend auf den grundlegenden Untersuchungen ionischer Tenside konnten die von *Nawrath* eingesetzten Systeme des Typs H₂O/Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol® TO5/Ammoniumoleat hinsichtlich Temperaturinvarianz und Kostengünstigkeit optimiert werden. Zur Unterdrückung lamellarer Phasen wurde zusätzlich Ethanol eingesetzt. Die resultierenden Systeme können ebenfalls für on-board mixing eingesetzt werden.

Verbrennungsexperimente am Motorenprüfstand der FH Trier zeigten, dass durch den Einsatz von Mikroemulsionen der Ausstoß an Particulate Matter und Stickoxiden deutlich reduziert werden kann. Allerdings stieg der Ausstoß an unverbrannten Kohlenwasserstoffen, sowie Kohlenmonoxid bei niedrigen Lasten an. Dies macht sich in einem ebenfalls höheren Kraftstoffverbrauch bemerkbar.

Im Folgenden Kapitel werden die Messungen des Phasenverhaltens für ionische Tensidsysteme eingehend diskutiert. Der Einfluss des Gegenions auf das Phasenverhalten, sowie Mischungen kationischer und anionischer Tenside ...

4.1. Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden

4.1.1 Systeme des Typs H₂O/Salz – *n*-Dekan – ionisches Tensid

Abbildung 3.5-3.10 zeigen die bei einer Variation der Parameter Kettenlänge und Salzkonzentration zu erwartenden und vielfach beobachteten Trends (siehe Grundlagen in Kapitel 2). Die Stärke der Salzabhängigkeit (Abb. 3.5) des Phasenverhaltens ist mit anderen ionischen Tensiden wie AOT zu vergleichen und deutlich höher als bei nichtionischen Tensiden. Unerwartet hingegen ist die nichtionische Phasenabfolge in Mikroemulsionssystemen des Typs H₂O / Salz - *n*-Dekan - ionisches Tensid mit Ammoniumtridekanat, Hexadecylammoniumacetat, Tetradecylammoniumacetat und Tetradecylammoniumchlorid als anionischer bzw. kationischer Tensidkomponente (Abb. 3.5-3.7; 3.9). Mikroemulsionen des gleichen Typs mit Tetradecylammoniumnitrat und Hexadecylammoniumnitrat wiesen dagegen eine ionische Phasenabfolge auf (Abb. 3.8; 3.10). Die unterschiedliche Phasenabfolge der Alkylammoniumsalze Acetat und Nitrat abhängig vom Gegenion ist durch eine δ -Variation im System H₂O / Salz - *n*-Dekan – Tetradecylammoniumacetat/Tetradecylammoniumnitrat belegt worden (Abb. 3.9). Hier konnte nicht nur festgestellt werden, dass die Temperaturlage solcher Mischungen gerade in

der Nähe des Übergangs von ionischem zu nichtionischem Phasenverhalten stark von δ abhängig ist, wie es für Tensidmischungen mit ionischem und nichtionischem Phasenverhalten der Fall ist (vergl. Abbildung 3.9). Auch die Aufweitung des einphasigen Bereichs ist deutlich zu erkennen.

Ausgehend von den bisher bekannten Systemen mit ionischen Tensiden, wie AOT, lassen sich folgende mögliche Erklärungen für das beobachtete Phasenverhalten diskutieren. Zum einen könnte man argumentieren, dass die geringe Neigung zur Dissoziation schwacher Säuren und Basen für den Übergang von ionischem zu nichtionischem Phasenverhalten verantwortlich ist. Eine weitere Möglichkeit, das beobachtete Phasenverhalten zu erklären, könnte auch der teilweise hohe Salzgehalt im System sein. An dieser Stelle ist weiterhin zu erwähnen, dass auch der Neutralisationsprozess zur Herstellung der Tenside Einfluss auf das Phasenverhalten haben kann (s. Anhang). Die Flüchtigkeit des Gegenions führt zu einer Verschiebung des Phasenverhaltens beim Altern der Probe. Ammoniak und Alkansäuren reagieren nicht nur zum Ammoniumalkylat, sondern auch zum Alkylamid (s. Anhang 6.5). Sowohl Alkylamid als auch die freie Säure sind hydrophobe Cotenside. Deswegen kann bei den Systemen des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{Ammoniumacetat} - n\text{-Dekan} - \text{Ammoniumtridekanat}$ mit zunehmendem Alter der Probe eine Verschiebung des Phasenverhaltens zu tieferen Temperaturen festgestellt werden (s. Abbildung 3.6). Die Ungenauigkeit der Neutralisation ist oft nicht gravierend, so dass Phasengrenzen meist mit $\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$ reproduziert werden konnten.

Die langsame Gleichgewichtseinstellung in den Alkylamin-Systemen im Vergleich zu den Alkylat-Systemen kann durch die Kettenlänge der Tenside begründet werden. Während Ammoniumtridekanat eine hydrophobe Kettenlänge von $k = 12$ C-Atomen hat, ist die Kettenlänge bei Tetradecylammoniumnitrat und -acetat um 2, sowie die Kettenlänge von Hexadecylammoniumnitrat und -acetat um 4 C-Atome länger.

4.1.2 Systeme des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{Salz} - n\text{-Dekan} - \text{anionisches/kationisches Tensid}$

Entsprechend der kurzen Alkylkette waren die formulierten Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{Oktylammoniumheptanat}/\text{Hexylammoniumheptanat}$ sehr ineffizient (Abb. 3.11). Das temperaturabhängige Phasenverhalten war nichtionisch. Salzzugabe machte das System effizienter und - im Gegensatz zu allen bisherigen Beobachtungen mit ionischen Tensiden - hydrophiler. Beides rührt wahrscheinlich daher, dass mehr Tensid dissoziiert.

Dieses drängt dadurch noch mehr in die Grenzfläche und die Wechselwirkung mit dem Wasser wird größer.

4.1.3 Systeme mit SDS und Natriumoleat

Um das Phasenverhalten von Ammoniumalkylaten und Alkylammoniumsalzen zu verstehen, wurde das Phasenverhalten des wohl-definierten und bereits vielfach eingesetzten ionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) untersucht. Als hydrophiles einschwänziges ionisches Tensid ist die Formulierung von Mikroemulsionen mit SDS ohne Cotensid nicht möglich, Untersuchungen des Systems $\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{SDS} / \text{Butanol}$ ergaben die temperaturabhängige Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$ (s. Kapitel 3.1.5). Diese Beobachtung lässt sich durch die temperaturabhängige Löslichkeit des Butanol in Öl erklären [92-96]. So gelingt es zwar, durch Temperaturerhöhung den Phasenübergang $\underline{2}$ nach 1 zu induzieren, die steigende monomere Löslichkeit des hydrophoben Cotensids Butanol macht das im amphiphilen Film verbleibende Tensid aber bei weiterer Temperaturerhöhung hydrophiler. Bei hohen Temperaturen erreicht man also wieder den Zustand $\underline{2}$. Ob der Phasenübergang $\underline{2}$ nach 1 durch Butanol, SDS oder beide Tenside induziert wird, ist auf diese Weise nicht festzustellen.

Um dennoch Aussagen über das temperaturabhängige Phasenverhalten von SDS treffen zu können, wurde das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} / \text{SDS}$ in einer δ -Variation vermessen. Da AOT ein doppelschwänziges ionisches Tensid mit nahezu ausbalanciertem hydrophilem/lipophilem Verhältnis ist, konnte eine Mikroemulsion ohne Cotensid formuliert werden. Die folgende Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen in Form eines \tilde{T} - δ -Schnitts bei konstantem ϵ . Man erkennt, dass der Verlauf der Kurven bei gleichem ϵ (Iso- ϵ -Kurven) mit zunehmendem δ immer steiler wird. Mit zunehmendem Anteil an SDS in der Mischung aus SDS und AOT verschiebt sich das Phasenverhalten bei konstantem ϵ zu tieferen Temperaturen. In den Abbildungen 3.12 und 3.13 ist die zunehmende und deutliche Aufweitung des einphasigen Bereichs zu erkennen.

H₂O/NaCl - *n*-Dekan - AOT/SDS

$$\alpha = 0.50$$

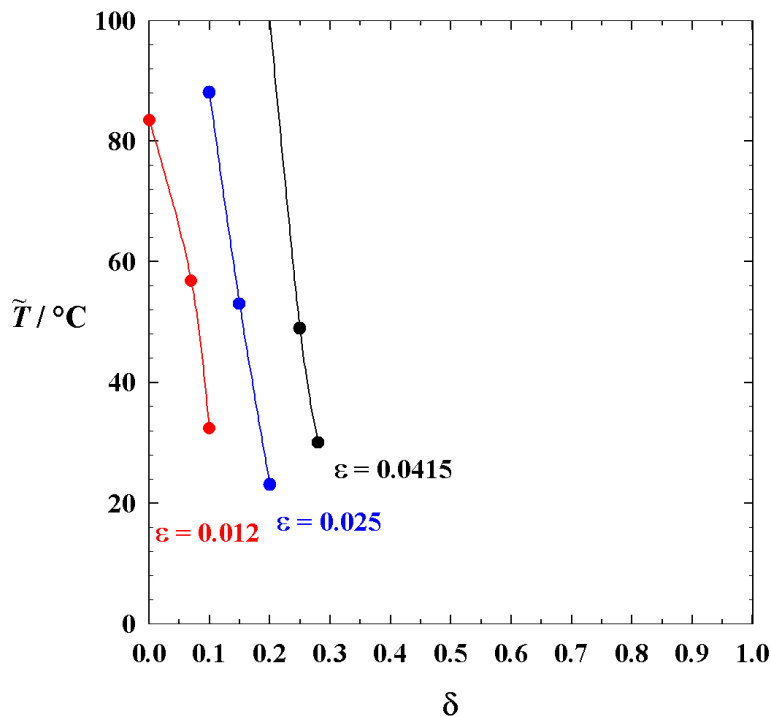


Abbildung 4.1: \tilde{T} - δ -Schnitt bei unterschiedlichen Salzgehalten. Der mit zunehmendem δ immer steilere Verlauf der Iso- ϵ -Kurven ist erkennbar.

Um ein Alkylsulfat zu finden, das Mikroemulsionen ohne Cotensid ausbildet wurden neben SDS ebenfalls Alkylsulfate der Kettenlängen $k = 18-24$ im System H₂O / NaCl - *n*-Dekan - Tensid untersucht. Es konnte jedoch leider keine einphasige Mikroemulsion formuliert werden. Die Ergebnisse deuten aber daraufhin, dass die HLB bei Kettenlängen von $k = 22-24$ Kohlenstoffatomen liegt.

Als Alternative für stark dissoziierende Alkylsulfate wurde Natriumoleat eingesetzt. Als Kopfgruppe dient hier zwar eine organische Säuregruppe, dennoch ist aufgrund des größeren Dissoziationsbestrebens von Natrium im Gegensatz zu Ammonium eine stärkere Hydrophilie zu erwarten. Versuche zur Formulierung einer Mikroemulsion ohne Cotensid blieben allerdings auch hier ohne Erfolg. Aus diesem Grund wurde das gleiche Konzept angewandt, wie bereits bei SDS. Zusätzlich zur Untersuchung mit AOT als ionischem Tensid wurde hier eine weitere Untersuchung mit C₁₂E₇, einem nichtionischen Alkylpolyethylenglykolether, durchgeführt. Die folgende Abbildung 4.2 zeigt \tilde{T} - δ -Schnitte für die Systeme H₂O/NaCl - *n*-

Dekan – AOT/Natriumoleat bzw. H₂O/NaCl – *n*-Dekan – AOT/Natriumoleat basierend auf den Abbildungen 3.14-3.20.

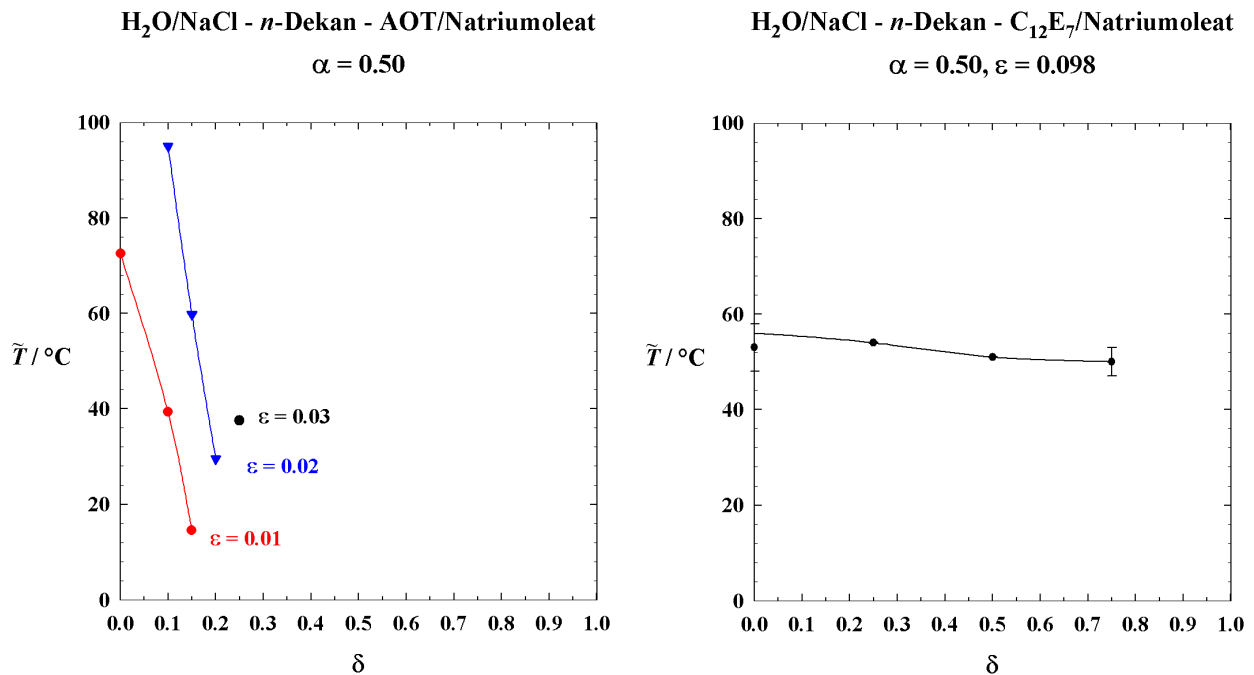


Abbildung 4.2: \tilde{T} - δ -Schnitt bei Beimischung von Natriumoleat zu einem Tensid mit ionischem Phasenverhalten (AOT, links) und einem Tensid mit nichtionischem Phasenverhalten (C₁₂E₇, rechts). Nur bei der Mischung mit dem ionischen Tensid tritt das für Mischungen von Tensiden mit ionischem und nichtionischem Phasenverhalten typische Muster auf.

Wie in Abbildung 4.2. links zu erkennen ist, tritt nur bei der δ -Variation mit AOT das in Abbildung 2.9 dargestellte typische Verhalten auf. Zudem ist sie vergleichbar mit Abbildung 4.1, der Auftragung für das AOT/SDS System. Rechts hingegen ist bei der Mischung mit dem nichtionischen C₁₂E₇ zu erkennen, dass bei dem System H₂O / NaCl - *n*-Dekan - Natriumoleat mit $\alpha = 0.50$ und $\varepsilon = 0.0975$ wahrscheinlich im Bereich um 50 °C die Phaseninversionstemperatur liegt und das System nichtionisches Phasenverhalten hat. Das nichtionische Phasenverhalten wird wahrscheinlich nicht dadurch zu begründen sein, dass bei einer so hohen Salzkonzentration das Phasenverhalten von ionisch zu nichtionisch wechselt. Dies wäre nur möglich, wenn bei Systemen mit ionischem Phasenverhalten bei Salzzugabe eine deutliche Aufweitung des einphasigen Bereichs zu beobachten wäre (vergleiche Abbildung 2.8).

4.1.4 Was bestimmt die Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens?

Prinzipiell gesehen ist die Frage nach dem ionischen oder nichtionischen Phasenverhalten die Frage nach dem Unterschied der Temperaturabhängigkeit des Platzbedarfs der hydrophilen Gruppe im Vergleich zur hydrophoben Gruppe (s. Kapitel 2). Steigt der Platzbedarf der hydrophilen Gruppe in der Grenzschicht mit der Temperatur stärker an als der Platzbedarf der hydrophoben Gruppe (oder schrumpft er schwächer), so hat das System die Tendenz sich bei höheren Temperaturen eher um das Öl zu krümmen, was dem ionischen Phasenverhalten entspricht. Allgemein steigt der Platzbedarf einer Gruppe mit der Temperatur an, so dass ein Schrumpfen zwar theoretisch betrachtet werden kann, es aber praktisch keine Auswirkungen hat.

Welche Faktoren können die Ausdehnung des Platzbedarfs mit der Temperatur beeinflussen? Der wichtigste Punkt ist die chemische Struktur der hydrophilen oder hydrophoben Gruppe und ihrer Koordinationssphäre selber. Zum anderen wird auch die räumliche Verknüpfung eine Rolle spielen. Es ist die Frage, ob das ionische Phasenverhalten von AOT nicht unter anderem auch daher rührt, dass dieses Tensid zwei hydrophobe Ketten hat, die sich in ihrem Platzbedarf durchdringen. Hierdurch sollte die Zunahme des Platzbedarfs mit der Temperatur im Vergleich zur Zunahme des Platzbedarfs einer Alkylkette verringert werden. Eine Untersuchung eines dem AOT analogen nichtionischen Tensids mit einer Kopfgruppe und zwei Alkylketten wäre hierfür erforderlich.

Ein weiterer Faktor kann die Kettenlänge einer Gruppe sein. Eine Untersuchung hierzu wird schwierig, denn mit einer signifikanten Verlängerung einer hydrophilen oder hydrophoben Kette, muss auch der andere Teil des Moleküls oder das System als solches geändert werden, um überhaupt eine Mikroemulsion erhalten zu können. Bei allen bisher untersuchten Systemen wurde aber nicht von einer Änderung des Phasenverhaltens mit einer Verlängerung der Kette berichtet.

4.1.5 Neue Anwendungsgebiete von ionischen Tensiden

Neben der in dieser Arbeit dargelegten Eignung als Emulgator für Treibstoffmikroemulsionen sind ionische Tenside für weitere Anwendungen denkbar. Hier wird versucht durch hohe Viskosität der wässrigen oder öligen Komponenten eine Koagulation der Nanopartikel zu verhindern [97]. Dies muss mit einem langsam reagierenden Tensidfilm nicht gemacht werden. Die hohe Temperaturbeständigkeit der lamellaren Phase bei höheren Tensidkonzentrationen ab $\gamma = 0.1$ bietet eine weitere Anwendungsmöglichkeit. Diese Mischungen sind über einen großen Temperaturbereich streichfähig und können sowohl

hydrophile wie lipophile Bestandteile problemlos solvatisieren, was beispielsweise eine Anwendung als Salbengrundstoff nahe legt.

4.2 Diskussion Wasserdiesel

In Zusammenarbeit mit *Nawrath* wurden erste Kraftstoff-Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – Diesel – Lutensol[®]TO5/AOT für die motorische Verbrennung entwickelt (siehe Abb. 3.21). Da AOT Schwefel enthält, ist es für eine schadstoffarme Verbrennung jedoch nicht geeignet. Aus diesem Grund sollte AOT durch ein umwelt- und motorfreundlich verbrennendes, ionisches Tensid ersetzt werden. Ammoniumsalze der Fettsäuren sind an dieser Stelle die erste Wahl. Zum einen können die hierfür nötigen Rohstoffe Ammoniak und Fettsäuren oder Fette großtechnisch und kostengünstig hergestellt werden. Zum anderen können vollständig biogene Edukte eingesetzt werden, was die Versorgung unabhängig von Erdöl und anderen Importgütern macht. Als Modellsubstanz wurde Ölsäure im Reinheitsgrad von 65 % verwendet. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind andere Fettsäuren, zumeist Stearinsäure. Somit unterscheidet sich Ölsäure im Wesentlichen nicht von anderen technischen Produkten.

4.2.1 Diesel-Mikroemulsionen mit Lutensol[®]TO X/Ammoniumoleat

Basierend auf den aus der Charakterisierung einschwänziger, ionischer Tenside gewonnenen Erkenntnissen wurde in einem ersten Schritt AOT vollständig durch Ammoniumoleat ersetzt. In den Abbildungen 3.22 a) und 3.23 sind die Phasendiagramme der Systeme H_2O / Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol[®] TO5 / Ammoniumoleat bei $\alpha = 0.50$ und $\delta = 0.50$ dargestellt. Im Gegensatz zu den $\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – Diesel – Lutensol[®]TO5/AOT Systemen ist die Aufweitung des Einphasengebiets deutlich geringer. Mit zunehmendem Salzgehalt verschiebt sich das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen. Bei $\epsilon = 0.02$ liegt die obere Phasengrenze bereits bei 20 °C (siehe Abbildung 3.23 b). Die untere Phasengrenze konnte in allen untersuchten Systemen lediglich abgeschätzt werden. Weiterhin dominiert eine ausgeprägte lamellare Phase den Bereich des Einphasengebiets.

Die Phasenseparation der Proben im Bereich der unteren Phasengrenze lag im Bereich einer Woche und somit deutlich über den bisher beobachteten und im Messverfahren berücksichtigten Zeiträumen. Um den Verlauf der unteren Phasengrenze dennoch ermitteln zu können, hätte man unter Berücksichtigung dieser längeren Separationszeiten die Phasengrenze vermessen können. Hierzu wären Messzeiten von mehreren Wochen nötig gewesen. Um den Bereich der unteren Phasengrenze experimentell leichter zugänglich zu machen und Informationen über den Verlauf der unteren Phasengrenze zu bekommen, wurde

ein anderer Weg beschritten. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, wurde anstelle von Lutensol®TO5 das hydrophilere Lutensol®TO8 eingesetzt. Abbildung 3.22b) zeigt das Phasendiagramm des Systems H₂O / Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol® TO8 / Ammoniumoleat bei $\alpha = 0.50$, $\delta = 0.50$ und $\varepsilon = 0.02$. Es ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Ethoxylatzahl die obere Phasengrenze um etwas mehr als 50 °C im Vergleich zum System mit Lutensol®TO5 nach oben verschoben hat. Die untere Phasengrenze konnte nun problemlos vermessen werden. Auch hier dominiert die lamellare Phase einen im Vergleich zum AOT-System lediglich schmalen einphasigen Bereich.

Ein generelles Problem der Systeme des Typs H₂O / Ammoniumacetat - Diesel - C_iE_j / Ammoniumoleat war jedoch die geringe Aufweitung des Einphasengebietes in Abhängigkeit der Temperatur. Es konnte kein Tensidverhältnis gefunden werden, bei dem sich eine Temperaturinvarianz ergab, wie sie beim Ausgangssystem mit AOT beobachtet wurde. Die Untersuchungen von einschwänzigen ionischen Tensiden (s. Abbildung 4.2) zeigen, dass für dieses System anscheinend auch keine Aufweitung zu erwarten ist.

Ein weiteres Problem für die Anwendbarkeit als Kraftstoff stellte sich bei den Untersuchungen zu den Mischungen des Typs H₂O / Ammoniumacetat / Ammoniumnitrat - *n*-Dekan - Tetradekylammoniumacetat / Hexadekylammoniumnitrat (s. Kapitel 4.1) heraus: Die zu Beginn der Arbeiten gesuchte Mischung sollte einen niedrigen Tensidanteil und eine Temperaturinvarianz des einphasigen Bereiches haben, die durch exaktes Einstellen des Salzgehaltes in einer Mikroemulsion auf Basis einer Tensidmischung mit Tensiden ionischen und nichtionischen Phasenverhaltens im Bereich des Übergangs von ionischem zu nichtionischem Phasenverhalten erhalten wird. Die Schlussfolgerung hieraus, ist dass die Treibstoffmischung ein exaktes Mischungsverhältnis benötigt, das durch kleine Verunreinigungen oder Änderung der Komponenten empfindlich gestört wird. Hinzu kommt, dass die favorisierten hocheffizienten Tenside einen ausgeprägten, lamellaren Bereich aufweisen, der um so stärker dominiert, je effizienter das Tensid ist. Geht man davon aus, dass für die Formulierung der Kraftstoffmikroemulsion ein höherer Tensidanteil als notwendig eingesetzt wird, um eventuelle Störungen durch Verunreinigungen abfangen zu können, so verringert die zunehmende Effizienz des Tensid diesen Spielraum.

4. Diesel-Mikroemulsionen mit Ammoniumoleat

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass durch den Einsatz von Tensidmischungen des Typs Lutensol®TOX/Ammoniumoleat auf der Basis des Phasenverhaltens nichtionisch/ionischer Mischungen keine temperaturinvarianten Mikroemulsionen erhalten werden können. Daher stellte sich die Frage, ob man nicht durch alleinigen Einsatz der kostengünstigen Fettsäuren ein ausreichend großes Einphasengebiet erzeugt. Die zu erwartenden lamellaren Phasen sollten durch den Einsatz von Additiven wie Alkoholen unterdrückt werden. Ebenso sollte direkt auf den Einsatz von Salzen verzichtet werden, um das System so einfach wie möglich zu gestalten. In ersten Versuchen wurde zu einer Mischung aus Wasser, Diesel und Ammoniumoleat bei $\alpha = 0.50$ und $\gamma = 0.30$ tropfenweise Ethanol gegeben, bis eine einphasige, niedrigviskose Mischung bei Raumtemperatur entstand (s. Kapitel 3.2). Die Mischung ohne Ethanol war gelartig fest und bestand zu großen Teilen aus flüssigkristallinen Phasen.

Das Ammoniumoleat in der Mischung wurde durch Neutralisation von Ölsäure mit Ammoniaklösung hergestellt. In allen bisher gezeigten Systemen entsprach der Neutralisationsgrad 100% (s. Anhang 6.5). Relativ schnell wurde klar, dass nicht nur die Zugabe von Ethanol die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen unterdrückte, sondern auch nicht neutralisierte Ölsäure. So wurde in den folgenden Messungen die Ölsäure nur zu 50mol % neutralisiert. In Bezug auf die Anwendung in der motorischen Verbrennung ist weiterhin zu berücksichtigen, dass eine hohe Ammoniakkonzentration zu einem hohen pH-Wert führt, der die Korrosion von Metallteilen beschleunigt, so dass der Einsatz teilneutralisierter Ölsäure auch hier von Vorteil ist. Die Phasendiagramme der Systeme H₂O / Ammoniumacetat / Ethanol - Diesel - Lutensol® TO5 / Ammoniumoleat bei $\alpha = 0.50$, $\delta = 0.50$, $\varepsilon = 0.30, 0.40, 0.60$ und $\psi = 0.40, 0.50, 0.60$ sind in Abbildung 3.24 dargestellt. Man erkennt ein deutlich aufgeweitetes Einphasengebiet. Temperaturinvariante Mikroemulsionen können mit einem Tensidanteil von $\gamma = 0.25$ formuliert werden. Die Ausdehnung der lamellaren Phase bei tiefen Temperaturen ist gering. Das Phasenverhalten ist ionisch.

Ob diese Phasenabfolge $1 \rightarrow \underline{2}$ durch die Temperaturabhängigkeit der monomeren Löslichkeit von Ölsäure, die hier als Cotensid angesehen werden kann (vergl. Kapitel 4.1.3), hervorgerufen wird, kann nicht beantwortet werden, weil die untere Grenze des Einphasengebietes nicht im messbaren Bereich liegt. Angesichts des Phasenverhaltens von Ammoniumoleat (s. Kapitel 4.1.2) ist aber davon auszugehen, dass dieser Phasenübergang

durch vermehrte Extraktion des Cotensids aus der Grenzfläche in die Ölphase bei höheren Temperaturen verursacht ist. Versuche ein Phasendiagramm zu erhalten, waren erfolglos. Dies mag entweder daran liegen, dass es nur in einem sehr kleinen Variationsbereich der Zusammensetzung erkennbar ist oder dass sich die lamellare Phase bis in den dreiphasigen Bereich erstreckt.

Für die Formulierungen der einzelnen Proben der Verbrennungsexperimente wurden keine Phasendiagramme gemessen. Es wurden Proben des Typs H₂O / Ethanol - Diesel - Ammoniumoleat / Ölsäure bei $\delta = 0.485$ und einem relativ hohen Anteil von 23 % - 43 % an Tensid eingesetzt. Die Parameter Wasseranteil, Ethanolanteil und hydrophiler Anteil (bei konstantem Wasser-Ethanol-Verhältnis) wurden variiert. Weitere Messungen wurden mit alternativen Kraftstoffen durchgeführt. Hierfür ließen sich problemlos Mischungen mit Rapsöl, Biodiesel und Ölsäure, in diesem Fall nicht nur als Cotensid sondern auch als Kraftstoff, formulieren (siehe Kapitel 3.3.1).

Einigen Resten von Proben aus den Verbrennungsexperimenten wurde Glycerin und Ammoniumacetat zugesetzt um festzustellen, wie sensibel die Systeme auf die Zugabe reagieren (s. Kapitel 3.2.3). Es wurden keine gravierenden Änderungen beobachtet, so dass man davon ausgehen kann, dass Verunreinigungen - gerade im Bezug auf eine kostengünstige Herstellung der Tenside - keine generell andere Vorgehensweise benötigen.

Um den Einsatz bei variabler Wassermenge zu testen, wurde ein System aus Diesel und halbneutralisiertem Ammoniumoleat entsprechend Probe 4 (siehe Kapitel 6.3) hergestellt. Zu diesem wurde eine Mischung von Wasser und Ethanol mit $\psi = 0.4$ tropfenweise zugegeben. Erst bei einem hydrophilen Anteil von über 40 % war die Probe nicht mehr in der Lage, zusätzliches Wasser aufzunehmen (siehe Kapitel 3.2.3). Bis dahin hat sich das Wasser-Ethanol-Gemisch zügig einrühren lassen. Ein Einsatz für Motoren mit on-board Mischeinheit wäre demzufolge machbar.

4.2.3 Einsatz von Lipase zur Erzeugung der Ölsäure - natürliche Rohstoffe

Um die Einsatzmöglichkeit nachwachsender Rohstoffe in Kraftstoff-Mikroemulsionen auszuloten, wurden Experimente unter Verwendung von Pflanzenölen durchgeführt. Durch Hydrolyse des Öls unter Verwendung von Lipasen kann die für die Formulierung einer Mikroemulsion nötige Menge an Ölsäure hergestellt werden.

Lipasen verseifen Fette in Gegenwart von Wasser an der Wasser-Öl-Grenzfläche. Geeignete Tensidsysteme hierfür sind Oleat-Ölsäure-Mischungen oder $C_{12}E_6$ -Tenside. Ethanol beeinträchtigt die Aktivität der Lipase deutlich. Bei nur einem Prozent Ethanol in der Mischung kann keine Aktivität des Enzyms mehr festgestellt werden (s. Kapitel 3.2.4). Ebenfalls sollte der pH-Wert nicht zu stark von pH 7 abweichen. Ölsäure mit einem pK_s von 6,9 stellt hierfür ein geeignetes Puffersystem dar.

Die meisten Lipasen, vor allem die industriell in großem Maßstab hergestellten, verseifen nur zwei der drei Fettsäuren. Es entstehen bei der Verseifung also nur zwei Drittel der theoretisch möglichen Ölsäuremenge. Der Säurerest, der am Glycerin verbleibt, ist somit ein hydrophobes Cotensid. Dennoch ist es problemlos möglich, mit diesen Tensidmischungen durch Einwirken von Lipase auf Pflanzenöl (hierfür wurde im Labor handelsübliches Rapsöl verwendet) bei 40 °C in Gegenwart von wenigen Prozent halb neutralisiertem Ammoniumoleat und anschließender Zugabe von Ethanol für die Verbrennung geeignete Mikroemulsionen herzustellen (s. Kapitel 3.2.3).

Für Treibstoffe, die aus Pflanzenöl hergestellt werden sollen, empfiehlt sich folgende Methode: Das Öl wird mit etwas Ölsäure versetzt und diese mit Ammoniak halb neutralisiert. So erhält man die nötige Wasser-Öl-Grenzfläche, die für die Aktivität der Lipase notwendig ist. Anschließend gibt man Lipase zu. Die entstehende Ölsäure kann mit Ammoniaklösung neutralisiert werden. So erzeugt man weitere Tensidmoleküle, die wieder eine Grenzfläche aufbauen können. Im Endeffekt kann so durch weitere Zugabe der Komponenten der Ansatz beliebig vergrößert werden. Die Wasserzugabe sollte nur soweit erfolgen, wie es für die Reaktion nötig ist. Höhere Wasseranteile erhöhen die Viskosität der Mischung. Die Reaktion kann durch Zugabe von Ethanol beendet werden. Gleichzeitig kann man auf diese Weise auch die Mikroemulsion herstellen.

Je nachdem wie die Zusammensetzung der Mischung sein soll, kann die Reaktion nach gewünschtem Umsatz abgebrochen werden oder nach vollständiger Reaktion Öl zur Mischung zugegeben werden. An dieser Stelle können auch Mineralöle oder GTL- bzw. BTL-Treibstoffe zugesetzt werden. Auf diese Weise lässt sich flexibel auf den eingesetzten Kraftstoff reagieren.

Die in all diesen Formulierungen auftretenden hohen Anteile an Ölsäure sollten nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Formulierungen wirtschaftlicher sind, als die bisher eingesetzten Systeme mit einer Mischung aus Oleat und C_iE_j -Tensid.

4.2.4 Wirtschaftliche Aspekte

Der Preis für Diesel schwankt momentan um etwa 113 Cent pro Liter. Abzüglich der Mineralölsteuer von 47 Cent beträgt der Preis für den Kunden 66 Cent pro Liter. Mit einer Dichte von ca. 0.83 kg/l und einem Brennwert von ca. 42 MJ/kg kostet ein MJ 1.89 Cent. 100 kg Rübfettsäure kosteten in der Beschaffung 132 Euro. Bei einem Brennwert von 39.5 MJ/kg ergibt dies einen Preis von 3.34 Cent pro MJ. Dies würde ohne Steuern einem Preis von 1.17 Euro pro Liter Diesel und mit voller Mineralölsteuer einem Preis von 1.64 Euro für die Ölsäure entsprechen. Da die Mikroemulsionen tolerant gegenüber den Nebenprodukten der Herstellung der Fettsäure sind, diese also deutlich billiger hergestellt werden kann und der Preis für Erdölprodukte allen glaubwürdigen Prognosen nach weiterhin ansteigen wird, ist das Tensid in absehbarer Zeit günstiger, als der Kraftstoff. So kostet nicht aufbereitete Ölsäure etwa 70 Euro pro 100 kg [98]. Der Ölpreis wächst auf lange Sicht exponentiell [99] und eine Änderung ist aktuell nicht abzusehen [100,102]. Dies schlägt sich auch auf den Dieselpreis nieder .

Die Fettsäure ist prinzipiell im Erzeugungsaufwand mit Biodiesel (Rapssäuremethylester) gleichzusetzen, da die Umesterung zur RME-Herstellung und die Verseifung verwandte Reaktionen sind [103]. Da bei der Herstellung der Fettsäure und des RME aber die energieaufwändige Abtrennung von Glycerin und Wasser entfällt, ist von einem Preis für die Fettsäure unter dem von Biodiesel zu rechnen. Gleiches gilt auch für Ethanol. Dies muss für die Verwendung im Motor zur Zeit mit hohem Energieaufwand vom Wasser getrennt werden. Für die Anwendung in der Mikroemulsion reicht es aus, den Alkohol einfach ohne Kolonne zu destillieren.

Im Gegensatz hierzu steht der Einsatz nichtionischer Tenside. Der hydrophile Teil wird aus Ethylenoxid, einem Edukt aus der Erdölkette, hergestellt. Der Preis dieser Tenside wird also auf absehbare Zeit an der Erdölpreis gekoppelt sein. Zur Zeit liegt der Preis hierfür bei 1,5 bis 2 Euro.

4.2.5 Vergleich mit dem Stand der Technik

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Mikroemulsionen weisen also zu dem bisher entwickelten System auf Basis von H₂O / Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol® TO5 / Ammoniumoleat wesentliche Vorteile auf: Durch den geringen Neutralisationsgrad entweicht dem Kraftstoff kein Ammoniak (s. Kapitel 3.2.2). Der Preis ist deutlich geringer und wird in absehbarer Zeit unter dem von Dieselmotorkraftstoff liegen. Ein Betrieb mit flexiblen Wasseranteilen ist problemlos möglich, die Mischungszeiten sind augenscheinlich sehr kurz. Das System weist einen großen einphasigen Bereich auf. Die lamellare Phase, die bei tiefen Temperaturen auftritt, ist niedrig viskos. Das System ist tolerant gegenüber Verunreinigungen (s. Kapitel 3.2.3).

4.3. Diskussion Verbrennungsexperimente

Die Untersuchungen am Motorenprüfstand zielten im Wesentlichen darauf ab, zu klären, welche Komponenten des Gemisches sich in welcher Weise auf den Schadstoffausstoß und den Kraftstoffverbrauch auswirken. Hierzu wurde der Anteil einzelner Komponenten oder Komponentengruppen in den Mischungen systematisch variiert. Darüber hinaus wurden alternative Öle als Grundkomponente für die Mikroemulsionen getestet (s. Kapitel 3.3).

Die Prüfstandsmessungen an der FH Trier im Arbeitskreis von Prof. Simon sind in Kapitel 3.3 als sogenannte Kennlinien, Messwert abhängig von der Leistung, aufgetragen. Nicht berücksichtigt bei den Diagrammen in diesem Kapitel ist der Ausstoß an Kohlenmonoxid (CO). Da dieser mit dem Ausstoß an unverbrannten Kohlenwasserstoffen korreliert und auf diese Messdaten mehr Verlass ist, wird der Übersichtlichkeit halber auf die Darstellung verzichtet.

Zu den Messungen der Filter Smoke Number (FSN, ein Maß für den Feinstaubausstoß) ist zu erwähnen, dass die Messmethode zwei systematische Fehler beinhaltet: Da die Messung des Feinstaubes mit einem Opazimeter [104] durchgeführt wird, werden kleinere Partikel weniger stark berücksichtigt als größere. Zum anderen ist das Messgerät für einen wesentlich größeren Feinstaubausstoß ausgelegt. Die Messwerte sind also meist am unteren Ende des Messbereichs und haben deswegen einen größeren relativen Fehler. Die meisten Messwerte der Mikroemulsionen liegen also wahrscheinlich zu niedrig und haben einen großen relativen Fehler.

4.3.1 Variation des Wassergehalts

Betrachtet man die Messungen bei einer Drehzahl von 1500 U/min (s. Abbildung 6.2), so ist bei niedrigen Lasten der Ausstoß unvollständig verbrannten Kraftstoffs (also CO und HC) um so höher, je höher der Wassergehalt der Probe ist. Zugleich ist der Rußausstoß bei allen Mischungen sehr gering. Bei geringen Wasserkonzentrationen ist der Kraftstoffverbrauch geringer als bei reinem Diesel. Sobald die Verbrennung bei hohen Wasseranteilen aber deutlich unvollständiger wird, steigt der relative Verbrauch an. Dieser Sachverhalt zeigt sich sehr schön, wenn man zu höheren Lasten übergeht. Hier wird die Verbrennung auch bei höheren Wassergehalten vollständiger, was sofort einen relativ gesehen niedrigeren Kraftstoffverbrauch zur Folge hat. Die Wasserzugabe senkt die Verbrennungstemperatur im Motor. Da bei höheren Verbrennungstemperaturen der Stickoxidausstoß steigt, wird durch Wasserzugabe folglich der Stickoxidausstoß deutlich reduziert (siehe Kapitel 2.2).

Im Vergleich zu den soeben besprochenen Messungen werden die Ergebnisse bei 1800 U/min etwas eindeutiger (s. Abbildung 6.3). Die Mikroemulsion mit 10% Wasser hat bei geringer Last den geringsten Ruß- und HC-Ausstoß, Stickoxide werden deutlich reduziert und es gibt keine Leistungseinbuße bzw. eine Leistungssteigerung bei höheren Lasten zum reinen Diesel. Die Mikroemulsionen mit größerem Wasseranteil zeigen einen HC-Ausstoß, der sogar bei höheren Lasten deutlich zu hoch ist. Die Reduktion von NO_x ist gegenüber der Mikroemulsion mit geringerem Wasseranteil verbessert. Das gleiche gilt auch für den Rußausstoß bei höheren Lasten.

4.3.2 Variation des Ethanolgehalts

Der Wassergehalt, der in dieser Variation untersuchten Proben, beträgt um die 20 %. Er ist also höher als in der Probe, die die bisher besten Verbrennungsergebnisse erzielt hat.

Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, wird bei 1500 U/min sowohl der Ausstoß von Feinstaub als auch der Stickoxidausstoß vom Ethanolgehalt in der Mikroemulsion nur unwesentlich beeinflusst. Bei geringen Lasten führt der zunehmende Ethanolgehalt zu unvollständigerer Verbrennung, was sowohl der erhöhte Kraftstoffverbrauch als auch der vermehrte Kohlenmonoxidausstoß belegen. Sobald aber bei höheren Lasten die Verbrennung effizient wird, wirkt sich ein erhöhter Ethanolgehalt sowohl bei HC als auch beim Verbrauch positiv aus.

Abbildung 6.5 zeigt die Emissions- und Verbrauchswerte der Variation des Ethanolgehalts bei 1800 U/min. Hier treten bei den Feinstaubemissionen ebenfalls nur geringe Abweichungen auf. Die Abgaswerte für Stickoxide sind uneinheitlich. Wie auch bei der niedrigeren Drehzahl zu sehen, nimmt die CO-Emission mit steigendem Ethanolgehalt bei niedrigen Lasten zu. Bei höheren Lasten scheint die Verbrennung vollständiger zu verlaufen. Dies spiegelt sich sehr deutlich in den Verbrauchswerten wieder: Die unvollständige Verbrennung (50 Nm) führt zu einem höheren Verbrauch. Sobald sie vollständig (150 Nm) ist, bewirkt der Ethanolgehalt eine effizientere Verbrennung.

Beachtenswert ist hierbei, dass alle Proben einen vergleichbaren unteren Heizwert haben. Es ist also nicht nur der geringe Brennwert, der für das schlechte Zünden einer Mischung verantwortlich gemacht werden kann. Ebenso ist festzustellen, dass der hohe Anteil von leicht brennbarem Ethanol gerade bei geringen Lasten keine bessere sondern eine schlechtere Verbrennung gibt.

4.3.3 Variation des hydrophilen Anteils

Zusätzlich zur gesonderten Variation des Wasser- und Ethanolgehalts wurde auch der hydrophile Anteil in den Proben (Ethanol + Wasser) variiert, um so den Einfluss ohne eine Veränderung der hydrophilen Mischung zu untersuchen.

Der Rußausstoß (s. Abbildung 6.6) ist bei 1500 U/min und den gemessenen Leistungen praktisch unabhängig vom hydrophilen Anteil. Auch die Reduktion der Stickoxide ist bei höheren hydrophilen Anteilen nicht wesentlich stärker als bei niedrigen. Beim Kohlenmonoxidausstoß zeigt sich das bekannte Bild. Ein höherer Anteil von Wasser oder Ethanol führt zu vermehrtem Schadstoffausstoß, welcher bei höheren Lasten weitaus geringer ist. Hiervon scheint diesmal der Verbrauch nicht stark betroffen zu sein.

Bei der höheren Drehzahl von 1800 U/min (siehe Abbildung 6.7) ist auch festzustellen, dass die Feinstaubemission nur gering von der Menge hydrophiler Komponenten in der Mischung abhängig ist. Die Stickoxidemissionen zeigen ein unerwartetes Bild. Der Messpunkt bei 50 Nm mit der wasserärmsten Mikroemulsion ist höher als erwartet. Der Ausstoß von HC entspricht dem, was bisher beobachtet wurde. Die im Vergleich zu 1500 U/min höheren Emissionen unverbrannter Komponenten wirken sich bei 1800 U/min anscheinend auch auf den Kraftstoffverbrauch aus.

4.3.4 Mikroemulsionen mit RME

Neben den Messungen mit Diesel als Kraftstoff wurden an zwei unterschiedlichen Messtagen auch zwei Mikroemulsionen mit RME als Brennstoff vermessen. Die jeweiligen Referenzmessungen mit reinem RME zeigen, wie stark die Messwerte an unterschiedlichen Messtagen schwanken können.

Wie auch bei Dieselmikroemulsionen beobachtet, wird der Rußausstoß vor allem da deutlich reduziert, wo der reine Kraftstoff eine hohe Rußproduktion aufweist (s. Abbildungen 6.8 und 6.9). Die Reduktion des Stickoxidausstoßes kann zwar überall beobachtet werden, ein Trend lässt sich daraus aber nicht ableiten.

Im Gegensatz zu den Mikroemulsionen mit Diesel ist der Ausstoß unverbrannter Komponenten beim Biodiesel auch in der Mikroemulsion sehr gering. Der Verbrauch der Mikroemulsionen und der Referenzproben ist vergleichbar, so dass sich hier keine Effizienzsteigerung ausmachen lässt.

Auch hier ergibt sich nichts wesentlich Neues. Meist ist der Unterschied zwischen den einzelnen Messtagen größer, als zwischen reinem Kraftstoff und Mikroemulsion. An den beobachteten Trends ändert sich nichts.

4.3.5 Ergebnisse im Überblick

Alle Mikroemulsionen, bis auf die Mikroemulsion mit einem hydrophilen Anteil von 50 % bei 50 Nm, sind im Motor problemlos verbrannt (s. Anhang 6.3). Der Rußausstoß konnte schon bei geringen Lasten deutlich um bis zu 95 % reduziert werden. Nicht ganz so deutlich aber dennoch beachtlich war die Reduktion des Stickoxidausstoßes mit einer maximalen Reduktion um etwa 80 %. Diese positiven Effekte werden dadurch relativiert, dass bei niedrigen Lasten die Verbrennung unvollständig wird. Enthält die Probe wenig Wasser oder Ethanol ist dieser Effekt jedoch begrenzt. Auch Mikroemulsionen mit RME zeigen diesen Nachteil nur in sehr geringem Maße.

4.3.6 Die optimale Mischung

Für ein stabiles Mischungsverhältnis empfiehlt sich Probe 1 (s. Anhang 6.3) mit einem geringen Wassergehalt. Sie zeigt eine deutliche Reduktion des Ruß- und Stickoxidausstoßes,

sowie eine uneinheitliche Änderung des HC-Ausstoßes bei geringen Lasten. Der Kraftstoffverbrauch liegt bei drei von vier Messpunkten bis zu 15 % unter dem von reinem Diesel. Nur der vierte Messpunkt, der eine ungünstige Motornutzung voraussetzt (niedrige Last bei hoher Drehzahl), weist einen um 6 % höheren Energieverschleiß auf. Der gute Verbrauch bei höheren Lasten geht hierbei anscheinend auf den hohen Ethanolgehalt zurück, denn entsprechend Abbildung 6.4d und besonders Abbildung 6.5d steigert ein hoher Ethanolgehalt bei hohen Lasten die Effizienz der Verbrennung. Da der Motor nur in vergleichsweise geringen Lastbereichen gearbeitet hat [41], ist eine höhere Energieeffizienz bei steigender Leistung zu erwarten.

Der Nachteil einer konstanten Mischung wird deutlich, wenn man die Abgaswerte abhängig vom Wasseranteil - hier exemplarisch bei 1800 U/min aufgeführt - betrachtet:

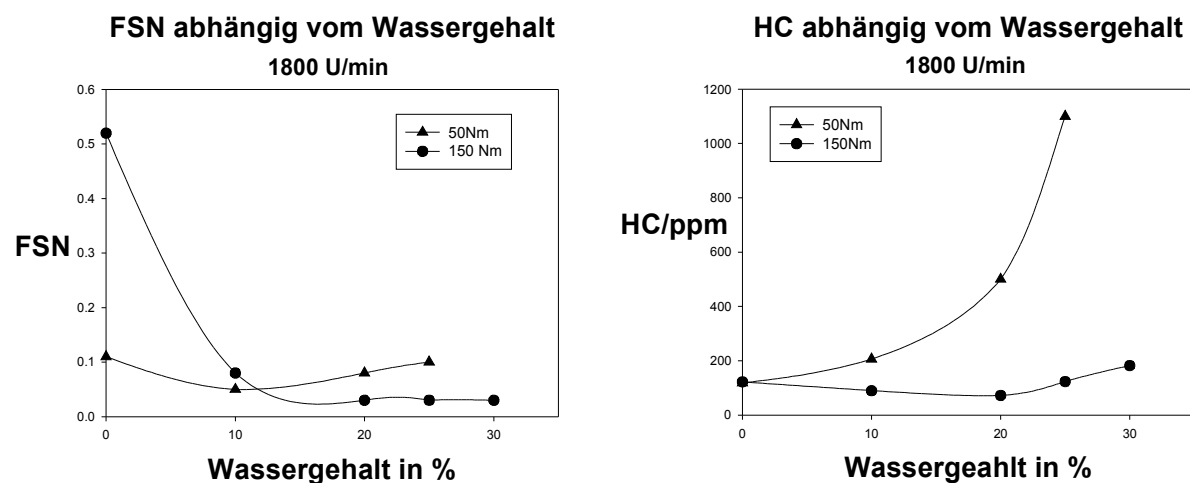


Abb 5.3.1: Auswirkung des Wassergehalts auf die Verbrennungseigenschaften der Mischung. Der optimale Wassergehalt für jede Schadstoffart ist von der Last abhängig. Zusätzlich bedeutet ein guter Wert in der einen Kategorie nicht, dass eine andere ebenfalls gut ist.

Nutzt man nicht den Vorteil eine Mischung zu tanken, wie man bisher den Treibstoff tankt, dann kann mit zwei oder sogar drei Tanks für Kraftstoff mit Tensid, Wasser und Ethanol der Motor extrem effizient genutzt werden. Eine Mischung aus Diesel und zu 50% neutralisiertem Ammoniumoleat ist einphasig. hierzu kann je nach Betriebspunkt eine optimale Menge Wasser und Ethanol direkt vor der Einspritzdüse zugemischt werden. Bei zwei Tanks im Kraftfahrzeug muss ein festes Verhältnis von Ethanol zu Wasser zugegeben werden, bei drei

Tanks kann auch dieses noch variiert werden. Bei unabhängig von der Anzahl der Tanks ist es notwendig, für jeden Betriebspunkt im Motor die optimale Mischung herauszufinden. Dies wird wahrscheinlich für jeden Motor unterschiedlicher Bauart individuell durchgeführt werden müssen.

4.3.7 Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Technik

In der Dissertation von Axel Nawrath wurden ebenfalls Messungen mit Mikroemulsionen am gleichen Motor vorgestellt. Die Messungen wurden auch in höheren Lastbereichen vorgenommen. In den unteren Lastbereichen verhalten sich die Messwerte ähnlich (Tabelle 4.1). Aus Vergleichsgründen wurden Proben mit einem ähnlichen unteren Heizwert verwendet. Die Probe „Alpha 80“ [41] hat einen Brennwert von ca. 33.6 MJ/kg und die Probe 7 (s. Anhang 6.3) einen Brennwert von 33.2 MJ/kg.

Tabelle 4.1: Vergleich der Messergebnisse von Nawrath [41], Probe „Alpha 80“ mit den hier vorgestellten Messungen (Probe 7, Anhang 6.3). Zur Vergleichbarkeit ist hier der Unterschied zur Referenzmessung angegeben.

| Mikroemulsion | U/min | Last / Nm | FSN % | NOx % | Verbrauch % |
|----------------------|-------|-----------|-------|-------|-------------|
| Alpha 80 (Nawrath) | 1500 | 75 | 58 | 56 | 90 |
| Probe 7 (Rottländer) | 1500 | 50 | 24 | 66 | 99 |
| Alpha 80 (Nawrath) | 1500 | 150 | 37 | 70 | 96 |
| Probe 7 (Rottländer) | 1500 | 150 | 12 | 88 | 111 |
| Alpha 80 (Nawrath) | 1800 | 75 | 43 | 83 | 101 |
| Probe 7 (Rottländer) | 1800 | 50 | 27 | 86 | 111 |
| Alpha 80 (Nawrath) | 1800 | 150 | 22 | 77 | 103 |
| Probe 7 (Rottländer) | 1800 | 150 | 10 | 83 | 112 |

Die Rußreduktion fällt bei den in dieser Arbeit vermessenen Proben deutlich größer aus, wohingegen die Verminderung des Stickoxidausstoßes geringer ist. Ersteres liegt unter anderem daran, dass der Rußausstoß der Referenzprobe bei der zuerst durchgeführten Messung niedriger war (z.B. bei 1500 U/min, 150 Nm, Nawrath: 0.38, Rottländer: 0.77). Da aufgrund des nicht optimalen Messverfahrens der gemessene Rußausstoß tendenziell niedriger ist, je geringer der Ausstoß ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Proben in ähnlicher Weise den Rußausstoß reduzieren. Auch der Stickoxidausstoß schwankt bei den Referenzproben erheblich (Nawrath: 730 ppm, Rottländer: 772ppm), so dass ein genauer Vergleich nur mit Vorsicht durchgeführt werden kann. Im Verbrauch liegt die ältere Probe besser. Da mit dem neueren System grundsätzlich der Motor mit einem variablen Gemisch

versorgt werden kann, kann mit einem höheren Ethanoleinsatz aber eine drastische Energieeinsparung erreicht werden (s. Kapitel 4.3.2).

Am selben Motor wurden auch Messungen mit Emulsionen durchgeführt. Auch hier ist ein Vergleich nicht ratsam, weil der Motor schon bei den Messungen zum Referenzkraftstoff deutliche Unterschiede zu dem Referenzkraftstoff der Mikroemulsionsmessungen zeigte. In Tabelle 4.2 sind wenige Werte gleicher Messpunkte (gleiche Drehzahl, gleiche Last) der Referenzmessungen aufgetragen. Die Werte weisen solche Unterschiede auf, dass Effekte der Schadstoffreduktion zwar grob abgeschätzt werden können, aber ein Vergleich nicht gezogen werden kann.

Tabelle 4.2: *Unterschiedliche Messwerte für reinen Diesel, der als Referenzprobe vermessen wurde: Die drei Messungen wurden beim Messreihen mit Emulsionen an der FH Trier, der Proben von Nawrath und der Proben dieser Arbeit am selben Motor durchgeführt.*

| | | | |
|------------------------------|-------|-------|--------|
| FSN | | | |
| bei 1500 U/min | 50 Nm | 75 Nm | 150 Nm |
| Diesel „Emulsion“ | 0.24 | 0.37 | 0.85 |
| Diesel Nawrath | - | 0.12 | 0.38 |
| Diesel Rottländer | 0.17 | - | 0.77 |
| | | | |
| bei 1800 U/min | 50 Nm | 75 Nm | 150 Nm |
| Diesel Nawrath | - | 0.16 | 0.41 |
| Diesel Rottländer | 0.11 | - | 0.52 |
| | | | |
| | | | |
| NO_x in ppm | | | |
| bei 1500 U/min | 50 Nm | 75 Nm | 150 Nm |
| Diesel „Emulsion“ | 474 | 590 | 861 |
| Diesel Nawrath | - | 466 | 729 |
| Diesel Rottländer | 346 | - | 772 |
| | | | |
| bei 1800 U/min | 50 Nm | 75 Nm | 150 Nm |
| Diesel Nawrath | - | 414 | 613 |
| Diesel Rottländer | 284 | - | 630 |

4.3.8 Partikelgrößenverteilung im Abgas

Ein Problem der in der Arbeit von Herrn Nawrath anfangs vermessenen Mischungen, sowohl bei den zuerst an der FH Essen als auch bei den später durchgeführten Messungen bei ISP in Salzbergen, war der Schwefelgehalt im Kraftstoff. Dieser war durch den Einsatz von AOT für einen Treibstoff zu hoch. Erst bei den späteren Messungen war die Entwicklung der

Tensidmischung so weit fortgeschritten, dass nur rückstandsfrei verbrennbare Tenside eingesetzt werden konnten [41].

Die Feinstaubemissionen wurden im Rahmen dieses Projekts meist über die Trübung bzw. Schwärzung bestimmt. Einzig die ersten Messungen an der FH Essen wurden mit der wesentlich besseren Methode der differentiellen Massanalyse (DMA)[105], bei der die Teilchenzahl massenabhängig bestimmt wird, durchgeführt. Hierbei zeigte sich nur eine leichte Abnahme der Teilchenzahl und eine geringe Reduktion der Partikelgröße. Eine chemische Untersuchung des Staubes wurde nicht durchgeführt.

Bei den Messungen in Salzbergen traten Schäden an Turboladern auf, weil sich zwischen den Flügeln des Turboladers Staub festgesetzt hatte. Dieser Staub sollte eine ähnliche chemische Zusammensetzung haben, wie der Rußausstoß der sowohl in Salzbergen als auch in Essen gemessen wurde. Eine Probe dieses Staubes wurde auf den Gehalt an Kohlenstoff, Schwefel und Wasserstoff untersucht.

Tabelle 4.3: *Elementaranalyse der Ablagerungen von Abgasen AOT-haltiger Mikroemulsionen im Turbolader.*

| | C in % | H in % | S in % |
|------------|--------|--------|--------|
| 1. Messung | 0.22 | 0 | 4.25 |
| 2. Messung | 0.25 | 0 | 6.08 |

Der Kohlenstoffgehalt ist hierbei weit unter einem Prozent. Rechnet man den Schwefelanteil von ca. 5 % auf einen Sulfatanteil hoch, so erhält man etwa 15 % Sulfat. Ein Großteil des Rückstandes ist also mit dieser Untersuchung noch nicht erfasst. Andererseits kann davon ausgegangen werden, dass Feinstaub durch die Verwendung von Mikroemulsionen nicht mehr auf unverbrannten Kohlenstoff, sondern auf andere Inhaltsstoffe im Kraftstoff oder der Zuluft zurückzuführen ist.

5 Zusammenfassung

„Müll vermeiden, statt entsorgen“ ist heutzutage ein viel bemühter Ausspruch, nicht nur von Umweltverbänden. Ein solches Verfahren fehlt bisher für die Verbrennung fossiler Energieträger. Auch wenn seit Jahrzehnten bekannt ist, dass Wasser im Verbrennungsprozess die Schadstoffproduktion reduzieren kann, so scheiterte die breite Einführung von wasserhaltigen Kraftstoffen unter anderem an der schlechten Vermischbarkeit von Wasser und Kraftstoff. Mikroemulsionen bieten hier eine Lösung.

Die von *Nawrath* eingesetzten Kraftstoff-Mikroemulsionen des Typs H_2O /Ammoniumacetat - Diesel - Lutensol[®] TO5/Ammoniumoleat zeichneten sich durch eine hohe Lagerstabilität und Reduktion der Schadstoffemissionen ohne unerwünschtes Ruß- NO_x Trade-off aus. Aufgabe dieser Arbeit war es, die von *Nawrath* verwendeten Systeme bezüglich Effizienz und Temperaturinvarianz möglichst auf Basis von Fettsäuren zu optimieren und kostengünstiger zu gestalten. Um Fettsäuren gezielt in Kraftstoff-Mikroemulsionen einsetzen zu können, wurde zu Beginn dieser Arbeit das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Ammoniumsalzen von Fettsäuren, sowie Alkylammoniumsalzen untersucht. Als Ausgangssystem für diese Untersuchungen wurde das System H_2O – *n*-Dekan – Tensid gewählt, um mögliche Effekte durch den technischen Diesel ausschließen zu können.

Eine Mikroemulsion des Typs H_2O /Ammoniumacetat- *n*-Dekan – Ammoniumtridekanat mit $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.02$ (s. Abbildung 3.6) zeigte eine nichtionische Phasenabfolge. Der X-Punkt des Systems konnte auf $\tilde{\gamma} \approx 0.02$ abgeschätzt werden. Das Einphasengebiet wurde von einer lamellaren, flüssigkristallinen Phase dominiert. Weitere Phasendiagramme von Systemen des Typs H_2O /Salz - *n*-Dekan – ionisches Tensid wurden mit den kationischen Tensiden Hexadecylammoniumacetat (s. Abbildung 3.7) und Tetradekylammoniumnitrat (s. Abbildung 3.8) vermessen. Hierbei wurden analoge Beobachtungen gemacht. Einzig das System mit Tetradekylammoniumnitrat hatte eine ionische Phasenabfolge. Mit dem Einsatz einer geeigneten Mischung der zwei kationischen Tenside konnte eine Aufweitung des einphasigen Bereiches beobachtet werden (s. Abbildung 3.9).

Anionisches und kationisches Tensid konnten auch als äquimolare Mischung, jeweils in der Funktion als Gegenion zum anderen Tensid, für eine Mikroemulsion eingesetzt werden (s. Abbildung 3.11). Die Gegenladungen sind hier direkt in der Grenzfläche, was die Größe der hydrophilen Kopfgruppe so stark schrumpfen lässt, dass auch nur eine sehr kurze hydrophobe Kette mit etwa $k = 7$ für die Einstellung der HLB nötig ist. Die Effizienz und Phasenabfolge dieser Systeme ist mit der entsprechender C_iE_j -Tenside vergleichbar.

Das System H₂O/Salz - *n*-Dekan - Tetradecylammoniumacetat/Tetradecylammoniumnitrat entsprach nach Zusatz von Ethanol zur Unterdrückung der lamellaren Phase (s. Abbildung 3.10) den zu Anfang gesetzten Anforderungen an eine Wasser-Kraftstoffmischung bezüglich Effizienz und Temperaturunabhängigkeit. Aufgrund der langsamen Gleichgewichtseinstellung und der hohen Empfindlichkeit gegenüber chemischer Zersetzung oder Verschmutzung sind solche Systeme aber nicht praktikabel.

So wurde für die Optimierung wasserhaltiger Dieselmikroemulsionen Ammoniumoleat und Ölsäure im äquimolaren Verhältnis als Tensid eingesetzt. Diese, zur Unterdrückung lamellarer Phasen mit Ethanol versetzten Mikroemulsionen des Typs H₂O/Ethanol - Diesel - Ammoniumoleat/Ölsäure bei $\alpha = 0.50$ und $\psi = 0.30-0.50$ (siehe Abb. 3.25) weisen bei vergleichsweise hohen Tensidmassenbrüchen von $\gamma = 0.25$ einen großen einphasigen Bereich auf, der sich von ca. 5 °C bis mindestens 95 °C erstreckt. Unterhalb des einphasigen Bereichs befindet sich eine niedrig viskose, lamellare Phase. Da diese Systeme sehr unempfindlich auf Veränderungen in der Zusammensetzung reagieren, konnten Verbrennungsexperimente mit Diesel, RME, Rapsöl und Ölsäure als Kraftstoff mit Variation des Wasser- und Ethanolgehalts durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.2). Die Verbrennungsexperimente am Motorenprüfstand der FH Trier zeigten, wie auch schon zuvor bei den Messungen von *Nawrath*, eine deutliche Reduktion des Ausstoßes an Particulate Matter um bis zu 97 % und Stickoxiden um bis zu 80 %. (siehe Kapitel 3.3). Bei allen drei Messreihen fiel auf, dass bei niedrigen Lasten der Ausstoß von HC und CO vor allem bei den Mischungen, die einen hohen Anteil an Wasser oder Ethanol enthielten, drehzahl- und lastabhängig sehr stark anstieg.

Zur vom Betriebspunkt abhängigen, flexiblen Kraftstoffmischung kann das entwickelte System aus einer ölreichen Komponente bestehend aus Diesel - Ammoniumoleat/Ölsäure und einer wasserreichen Komponente bestehend aus Wasser und Ethanol flexibel gemischt werden (siehe Kapitel 3.3.) Der Vorteil der im Rahmen dieser Arbeit formulierten Diesel-Mikroemulsionen gegenüber den ursprünglichen Formulierungen von *Nawrath* besteht in einer erhöhten Temperaturinvarianz, den niedrigen Kosten und der schnellen Gleichgewichtseinstellung. Das System reagiert außerdem flexibel auf Verunreinigungen. Der Vorteil gegenüber den von *Simon* verwandten Emulsionen besteht zusätzlich in der Stabilität der Proben (siehe Kapitel 4.3). Systeme des Typs H₂O/Ethanol – Diesel – Ammoniumoleat/Ölsäure besitzen sowohl in wirtschaftlicher, als auch in anwendungsbezogener Hinsicht bereits alle erforderlichen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Markteinführung des Mikroemulsionskonzepts. Der nächste Schritt auf diesem Weg sind umfangreiche Pilotprojekte mit Fahrzeugflotten.

6 Anhang

6.1. Messung des Phasenverhaltens

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens eines komplexen Fluids wurde folgende Methode verwandt. In einem etwa 15 bis 20 ml fassenden Reagenzglas mit flachem Boden, das mit einem Rührfisch bestückt war, wurden die Komponenten der Mischung eingewogen. Die Reihenfolge der Einwaage richtete sich bei Proben mit reinen Tensiden meist nach dem Preis der Komponenten. Die teuerste Komponente, das Tensid, wurde zuletzt eingewogen. Einzig wenn die Tensidmenge so klein war, dass ein genaues Einwiegen einer bestimmten Masse nicht möglich war, wurde die Komponente mit der kleinsten Masse zuerst eingewogen.

Ist bei Proben während des Einwiegens eine Neutralisation durchgeführt worden, so wurde zuerst die benötigte Menge Wasser vorgelegt, der hydrophile Teil des Tensids (meist Ammoniak, aber auch Natronlauge, Essigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure) zugegeben worden. Diese Lösung wurde mit dem Öl überschichtet und anschließend mit dem hydrophoben Teil des Tensids (also der Säure oder dem Alkylamin) versetzt. Dies sollte ein Abdampfen der Komponenten durch die Neutralisationswärme verhindern.

Die Messgenauigkeit bei reinen Proben oder sehr kleinen Mengen war 10^{-4} g, bei technischen Proben oder größeren Einwaagen ab 0.5 g war mindestens 10^{-3} g. Nach der Einwaage wurde das Reagenzglas mit einem Polyethylenstopfen verschlossen.

Abbildung 6.1 zeigt den Aufbau einer Messapparatur, die zur Bestimmung des Phasenverhaltens verwendet wurde.



Abbildung 6.1: Messanordnung zur Bestimmung des Phasenverhaltens. Sie besteht aus einem temperierten Wasserbecken, Temperatursensor, Probenhalter, Magnetrührer und zwei Polarisationsfiltern.

In einem handelsüblichen Wasserbecken mit einem Fassungsvermögen von knapp 10 Litern wurden zur Thermostatisierung zwei Thermostate der Firma Haake aus Karlsruhe (DC 3 und

DC 30) eingesetzt. Die versiegelte Probe wurde mit einem Probenhalter so im Becken platziert, dass die Wasseroberfläche sich in der Mitte der Kontaktfläche Stopfen-Glas befand. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass zum einen kein Wasser in die Probe gelangen konnte und zum anderen der komplette Innenraum des Probenglases bei einheitlicher Temperatur war.

Die Temperaturfühler wurden zum Teil im Hause hergestellt und zum Teil von der Firma Heraeus (Quat 100) bezogen. Auch wenn die relativen Skalen aller Temperaturfühler übereinstimmten, so waren doch absolute Abweichungen von bis zu 0.3 zu beobachten. Deswegen wurde eine Messreihe meist mit einem Thermosensor durchgeführt. Wenn der Thermosensor gewechselt wurde, dann wurde der absolute Unterschied beider Sensoren gemessen und in die Messwerte einberechnet.

Die Bestimmung des Phasenzustandes erfolgte optisch. Die Probe wurde zunächst mindestens 3 Minuten bei konstanter Temperatur gerührt. Proben bei denen davon auszugehen war, dass die Ausbildung des Gleichgewichtes erheblich verlangsamt ist und lamellare, hochviskose Phasen erwartet wurden, wurden bis zu einer Stunde gerührt, um eine vollständige Homogenisierung zu gewährleisten. Nach Beendigung des Rührens wurde bei Proben mit schneller Kinetik bis zu 5 Minuten gewartet, bis der Phasenzustand bestimmt wurde. Dies betraf vor allem Systeme mit den Tensiden AOT, SDS, Hexylammoniumheptanat, Oktylammoniumheptanat. Stehzeiten von etwa einer Stunde hatten Proben mit Tensidmischungen aus C_{12} -Tensiden und Ölsäure. Mit Salzen der Alkansäuren verlängerten sich die Wartezeiten auf 4 Stunden bis zu einem Tag. Wurden Alkylammoniumsalze als Tenside eingesetzt, so wurde mindestens ein Tag aber meist zwei Tage bis zu zwei Wochen bis zur Bestimmung des Phasenzustandes gewartet. Lamellare Phasen wurden unter gekreuzten Polarisatoren aufgrund ihrer doppelbrechenden Eigenschaften bestimmt. Die Temperaturlage der Phasengrenzen wurde über Schachtelung bestimmt.

6.2 Herstellung der Tenside

Ammoniumalkylate und wurden durch Neutralisation der Probe beim Einwiegen der Probe hergestellt (s. Anhang 6.1). Da wenig Natriumoleat verwendet wurde, wurde auch dies durch Neutralisation hergestellt. Die Alkylammoniumsalze wurden sämtlich durch Neutralisation in

Ethanol mit anschließendem Abdestillieren des Lösungsmittels bei 60 °C und 40 mBar bis zur Gewichtskonstanz hergestellt.

Die Herstellung der Fettsäuren durch katalytische Esterspaltung mit Lipase wurde bei 40 °C durchgeführt. Hierzu wurden etwa 3 bis 6 ml Probensubstanz mit 100 µl Lipasenlösung versetzt. Anschließend wurde eine Stunde gerührt. Ob die Proben reagiert hatten wurde mit Säure-Base-Titration festgestellt.

6.3 Daten der Prüfstandsmessungen

Tabelle 6.1: *Zusammensetzung der Proben bei der Variation des Wasseranteils*

| Probe | H ₂ O | Ethanol | Diesel | Tensid | α | γ | ψ |
|-------|------------------|---------|--------|--------|------|------|------|
| 1 | 0.101 | 0.250 | 0.306 | 0.343 | 0.47 | 0.34 | 0.71 |
| 2 | 0.200 | 0.229 | 0.269 | 0.302 | 0.39 | 0.30 | 0.53 |
| 3 | 0.250 | 0.214 | 0.252 | 0.283 | 0.35 | 0.28 | 0.46 |
| 4 | 0.300 | 0.200 | 0.236 | 0.264 | 0.32 | 0.26 | 0.40 |

Tabelle 6.2: *Zusammensetzung der Proben bei Variation des Ethanolgehalts*

| Probe | H ₂ O | Ethanol | Diesel | Tensid | α | γ | ψ |
|-------|------------------|---------|--------|--------|------|------|------|
| 5 | 0.220 | 0.150 | 0.297 | 0.333 | 0.44 | 0.33 | 0.40 |
| 2 | 0.200 | 0.229 | 0.269 | 0.302 | 0.39 | 0.30 | 0.53 |
| 6 | 0.187 | 0.280 | 0.251 | 0.282 | 0.35 | 0.28 | 0.60 |

Tabelle 6.3: *Zusammensetzung der Proben bei Variation des hydrophilen Anteils*

| Probe | H ₂ O | Ethanol | Diesel | Tensid | α | γ | ψ |
|-------|------------------|---------|--------|--------|------|------|------|
| 7 | 0.120 | 0.080 | 0.377 | 0.423 | 0.65 | 0.42 | 0.40 |
| 8 | 0.180 | 0.120 | 0.330 | 0.370 | 0.52 | 0.37 | 0.40 |
| 9 | 0.240 | 0.160 | 0.283 | 0.317 | 0.41 | 0.32 | 0.40 |
| 4 | 0.300 | 0.200 | 0.236 | 0.264 | 0.32 | 0.26 | 0.40 |

Tabelle 6.4: *Zusammensetzung der übrigen Proben. Probe 10 enthält weniger Tensid, Probe 11 hat einen hohen Heizwert, in den Proben 12 bis 13 ist Diesel durch Ölsäure, bzw. Öl ersetzt.*

| Probe | H ₂ O | Ethanol | Diesel/Öl | Tensid | α | γ | ψ |
|-------|------------------|---------|-----------|--------|------|------|------|
| 10 | 0.200 | 0.120 | 0.448 | 0.233 | 0.58 | 0.23 | 0.38 |
| 11 | 0.106 | 0.058 | 0.550 | 0.286 | 0.77 | 0.29 | 0.35 |
| 12 | 0.088 | 0.059 | 0.536 | 0.317 | | | 0.40 |
| 13 | 0.049 | 0.131 | 0.392 | 0.428 | 0.69 | 0.43 | 0.73 |

Tabelle 6.5: *Zusammensetzung der Proben mit RME als Öl*

| Probe | H ₂ O | Ethanol | Diesel/Öl | Tensid | α | γ | ψ |
|-------|------------------|---------|-----------|--------|------|------|------|
| 14 | 0.164 | 0.039 | 0.608 | 0.190 | 0.75 | 0.19 | 0.19 |

| | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 15 | 0.082 | 0.019 | 0.784 | 0.115 | 0.89 | 0.12 | 0.19 |
|----|-------|-------|-------|-------|------|------|------|

Tabelle 6.6: *Verbrauch und Abgaswerte bei 1500 U/min, Probe 4 wurde bei 50 Nm nicht vermessen.*

| Probe | Drehmoment Nm | FSN | HC ppm | NO _x ppm | CO ppm | CO ₂ % | O ₂ % | Verbrauch g/min | Heizwert MJ/kg |
|--------|------------------|------|-----------|------------------------|-----------|----------------------|---------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 150 | 0.07 | 81 | 656 | 2.2 | 6.2 | 12.1 | 104 | 32.0 |
| 1 | 50 | 0.05 | 150 | 237 | 11.2 | 3.2 | 15.8 | 56 | 32.0 |
| 2 | 150 | 0.03 | 143 | 658 | 2.7 | 6.8 | 11.3 | 144 | 28.1 |
| 2 | 50 | 0.05 | 235 | 135 | 20.8 | 3.3 | 15.6 | 68 | 28.1 |
| 3 | 150 | 0.03 | 195 | 610 | 4.5 | 6.7 | 11.4 | 151 | 26.2 |
| 3 | 50 | 0.05 | 560 | 73 | 37.7 | 3.2 | 15.4 | 83 | 26.2 |
| 4 | 150 | 0.02 | 157 | 603 | 5.5 | 6.7 | 10.9 | 161 | 24.3 |
| 4 | 50 | | | | | | | | 24.3 |
| 5 | 150 | 0.06 | 178 | 615 | 3.0 | 6.9 | 10.7 | 147 | 28.2 |
| 5 | 50 | 0.03 | 280 | 115 | 23.7 | 3.1 | 15.7 | 69 | 28.2 |
| 6 | 150 | 0.05 | 95 | 677 | 2.6 | 6.6 | 11.1 | 130 | 28.1 |
| 6 | 50 | 0.06 | 700 | 81 | 37.1 | 3.1 | 15.5 | 80 | 28.1 |
| 7 | 150 | 0.09 | 107 | 680 | 1.8 | 6.9 | 10.7 | 131 | 33.2 |
| 7 | 50 | 0.04 | 137 | 228 | 9.0 | 3.0 | 16.0 | 55 | 33.2 |
| 8 | 150 | 0.04 | 125 | 650 | 2.2 | 6.9 | 10.8 | 136 | 30.2 |
| 8 | 50 | 0.04 | 190 | 175 | 15.3 | 2.9 | 16.1 | 59 | 30.2 |
| 9 | 150 | 0.04 | 145 | 625 | 2.8 | 6.8 | 10.8 | 147 | 27.3 |
| 9 | 50 | 0.03 | 264 | 99 | 25.0 | 3.0 | 15.8 | 69 | 27.3 |
| 10 | 150 | 0.08 | 108 | 650 | 1.8 | 7.0 | 10.6 | 137 | 30.1 |
| 10 | 50 | 0.05 | 139 | 188 | 12.0 | 3.1 | 15.8 | 59 | 30.1 |
| 11 | 150 | 0.19 | 93 | 697 | 1.9 | 6.8 | 10.7 | 121 | 34.9 |
| 11 | 50 | 0.07 | 111 | 271 | 6.6 | 3.1 | 16.0 | 52 | 34.9 |
| 12 | 150 | 0.12 | 72 | 704 | 1.7 | 6.9 | 10.7 | 125 | 33.0 |
| 12 | 50 | 0.08 | 100 | 224 | 6.6 | 3.0 | 16.2 | 51 | 33.0 |
| 13 | 150 | 0.15 | 68 | 751 | 1.9 | 6.8 | 11.0 | 123 | 33.8 |
| 13 | 50 | 0.12 | 97 | 253 | 7.1 | 3.1 | 16.0 | 53 | 33.8 |
| 14 | 150 | 0.08 | 85 | 697 | 150 | 6.9 | 11.5 | 122 | 30.5 |
| 14 | 50 | 0.07 | 89.5 | 350 | 420 | 3.9 | 15.5 | 62 | 30.5 |
| 15 | 150 | 0.17 | 119 | 685 | - | 7.0 | 11.3 | 113 | 35.0 |
| 15 | 50 | 0.05 | 110 | 264 | - | 3.3 | 16.2 | 50 | 35.0 |
| Diesel | 150 | 0.77 | 102 | 772 | 1.6 | 6.4 | 11.3 | 93 | 42.0 |
| Diesel | 50 | 0.17 | 97 | 346 | 2.9 | 3.2 | 15.9 | 44 | 42.0 |
| RME1 | 150 | 0.14 | 60.5 | 820 | 150 | 7.0 | 11.3 | 109 | 37.0 |
| RME1 | 50 | 0.06 | 89 | 325 | 430 | 3.5 | 16.2 | 52 | 37.0 |
| RME2 | 150 | 0.48 | 123 | 710 | - | 6.7 | 11.7 | 100 | 37.0 |
| RME2 | 50 | 0.10 | 150 | 300 | - | 3.4 | 16.1 | 46 | 37.0 |

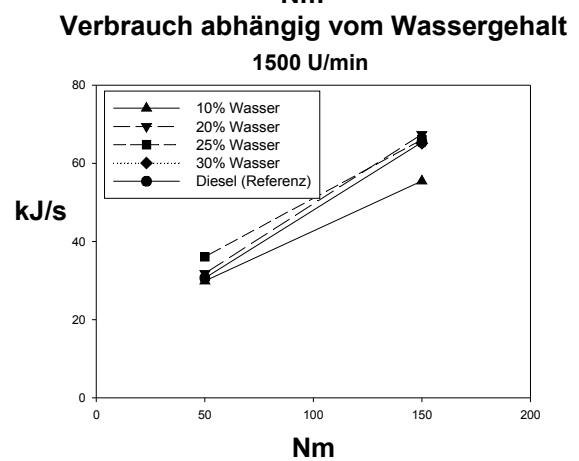
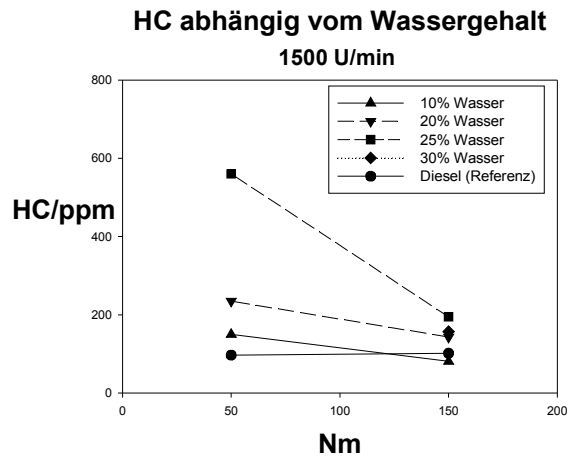
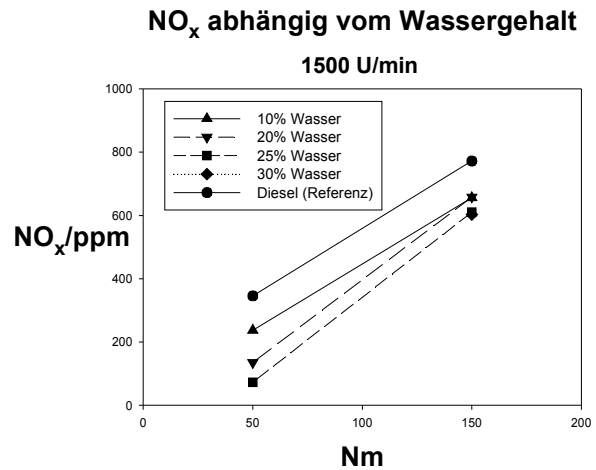
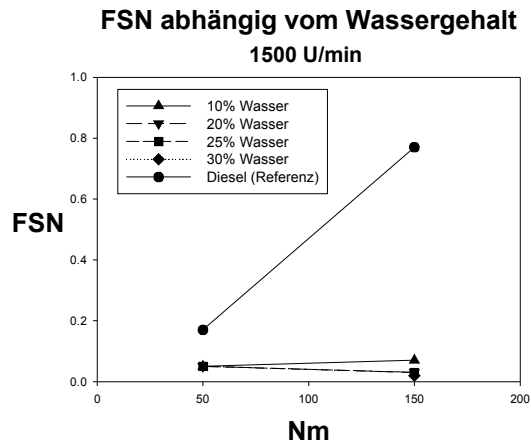
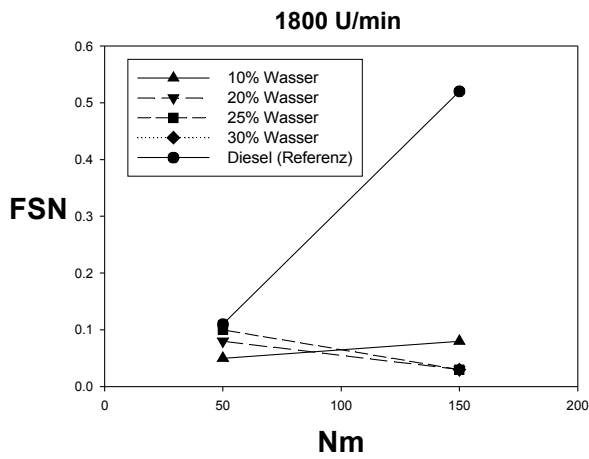


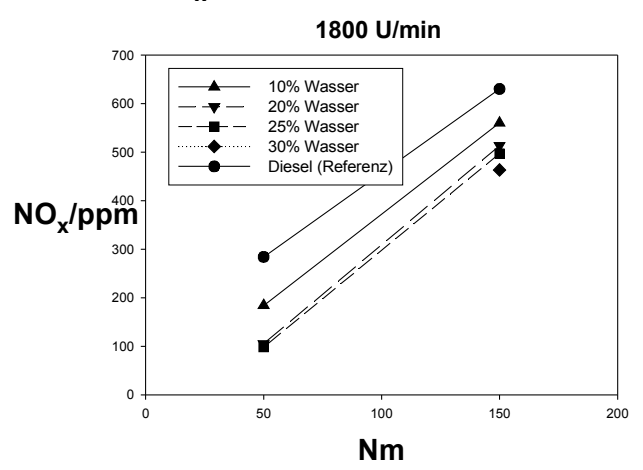
Tabelle 6.7: Verbrauch und Abgaswerte bei 1800 U/min

| Probe | Drehmoment Nm | FSN | HC ppm | NO _x ppm | CO % | CO ₂ % | O ₂ % | Verbrauch g/min | Heizwert MJ/kg |
|-------|------------------|------|-----------|------------------------|---------|----------------------|---------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 150 | 0.08 | 90 | 560 | 2.0 | 6.0 | 12.6 | 125 | 32.0 |
| 1 | 50 | 0.05 | 206 | 184 | 18.5 | 3.4 | 15.4 | 75 | 32.0 |
| 2 | 150 | 0.03 | 72 | 513 | 2.7 | 6.2 | 12.1 | 163 | 28.1 |
| 2 | 50 | 0.08 | 500 | 105 | 30.0 | 3.5 | 15.1 | 95 | 28.1 |
| 3 | 150 | 0.03 | 123 | 497 | 6.1 | 6.3 | 11.9 | 176 | 26.2 |
| 3 | 50 | 0.10 | 1100 | 98 | 40.8 | 3.6 | 14.8 | 126 | 26.2 |
| 4 | 150 | 0.03 | 182 | 463 | 9.8 | 6.3 | 11.4 | 193 | 24.3 |
| 4 | 50 | | | | | | | | 24.3 |
| 5 | 150 | 0.03 | 148 | 500 | 3.6 | 6.5 | 11.3 | 176 | 28.2 |
| 5 | 50 | 0.04 | 110 | 261 | 9.6 | 3.4 | 15.4 | 68 | 28.2 |
| 6 | 150 | 0.04 | 73 | 573 | 3.1 | 6.4 | 11.4 | 156 | 28.1 |
| 6 | 50 | 0.07 | 1190 | 105 | 38.8 | 3.6 | 14.8 | 125 | 28.1 |
| 7 | 150 | 0.05 | 115 | 526 | 2.3 | 6.5 | 11.3 | 158 | 33.2 |
| 7 | 50 | 0.03 | 165 | 244 | 12.0 | 3.6 | 15.2 | 79 | 33.2 |
| 8 | 150 | 0.02 | 125 | 514 | 2.6 | 6.5 | 11.3 | 162 | 30.2 |
| 8 | 50 | 0.04 | 236 | 165 | 20.5 | 3.5 | 15.3 | 87 | 30.2 |
| 9 | 150 | 0.02 | 121 | 495 | 3.2 | 6.5 | 11.2 | 173 | 27.3 |
| 9 | 50 | 0.04 | 450 | 111 | 30.0 | 3.4 | 15.1 | 100 | 27.3 |
| 10 | 150 | 0.06 | 99 | 510 | 2.4 | 6.6 | 11.1 | 162 | 30.1 |
| 10 | 50 | 0.04 | 199 | 145 | 19.6 | 3.4 | 15.6 | 80 | 30.1 |
| 11 | 150 | 0.11 | 85 | 542 | 2.0 | 6.4 | 11.3 | 145 | 34.9 |
| 11 | 50 | 0.06 | 122 | 260 | 8.4 | 3.4 | 15.4 | 70 | 34.9 |
| 12 | 150 | 0.13 | 91 | 530 | 2.1 | 6.5 | 11.4 | 147 | 33.0 |
| 12 | 50 | 0.08 | 124 | 218 | 8.4 | 3.4 | 15.6 | 71 | 33.0 |

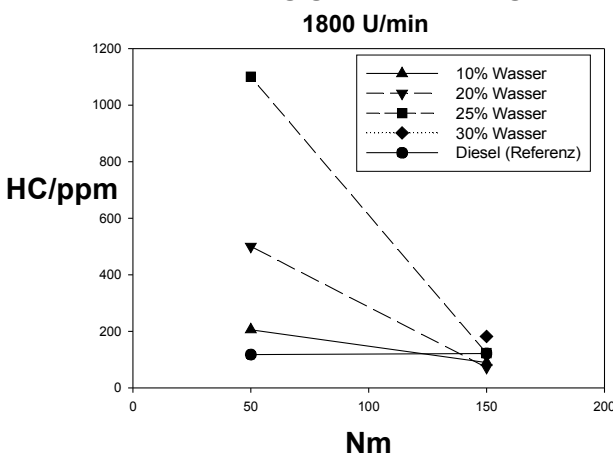
FSN abhängig vom Wassergehalt



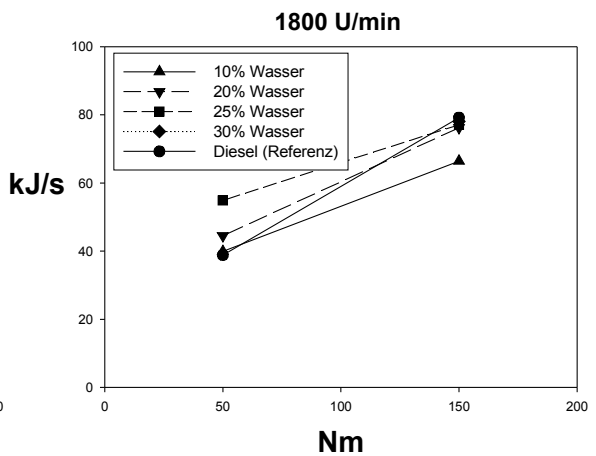
NO_x abhängig vom Wassergehalt



HC abhängig vom Wassergehalt



Verbrauch abhängig vom Wassergehalt



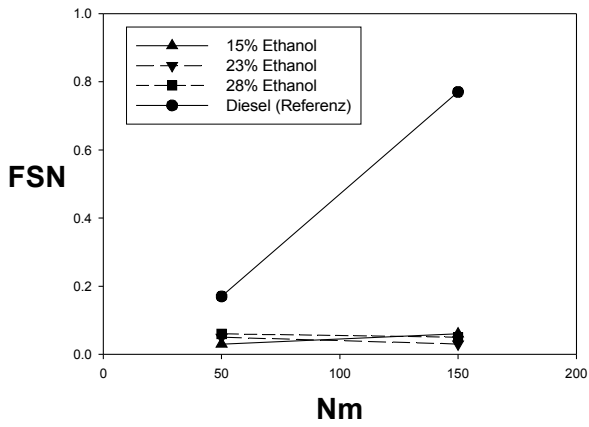
| 13 | | | | | 13 | | | | | | | | | | |
|------|----|-----|-----|-----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|------|----|------|
| 150 | | | | | 50 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.12 | 78 | 564 | 2.4 | 6.3 | 11.7 | 142 | 33.8 | 0.09 | 107 | 252 | 7.8 | 3.4 | 15.6 | 70 | 33.8 |

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|
| 14 | 150 | 0.15 | 89 | 630 | 170 | 7.1 | 11.1 | 160 | 30.5 |
| 14 | 50 | 0.09 | 92 | 318 | 410 | 3.8 | 15.5 | 82 | 30.5 |
| 15 | 150 | 0.11 | 81 | 532 | - | 6.8 | 11.6 | 138 | 35.0 |
| 15 | 50 | 0.06 | 115 | 246 | - | 3.7 | 15.7 | 68 | 35.0 |
| Diesel | 150 | 0.52 | 122 | 630 | 1.7 | 6.2 | 11.7 | 113 | 42.0 |
| Diesel | 50 | 0.11 | 118 | 284 | 3.8 | 3.3 | 15.6 | 55 | 42.0 |
| RME1 | 150 | 0.24 | 70 | 690 | 180 | 6.9 | 11.5 | 132 | 37.0 |
| RME1 | 50 | 0.09 | 83 | 340 | 360 | 3.9 | 15.5 | 66 | 37.0 |
| RME2 | 150 | 0.33 | 106 | 615 | - | 6.8 | 11.6 | 126 | 37.0 |
| RME2 | 50 | 0.13 | 132 | 250 | - | 3.7 | 15.8 | 61 | 37.0 |

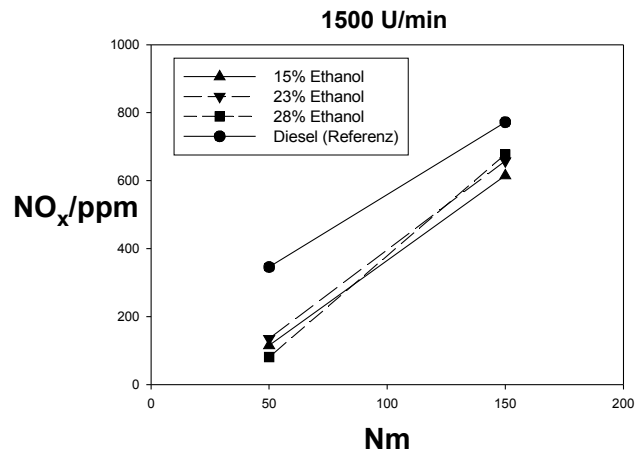
Abbildungen 6.2a-d: *Auswirkung des Wassergehalts auf die Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und den Verbrauch (d) bei 1500 U/min.*

Abbildung 6.3a-d: *Auswirkung des Wassergehalts auf die Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und den Verbrauch (d) bei 1800 U/min.*

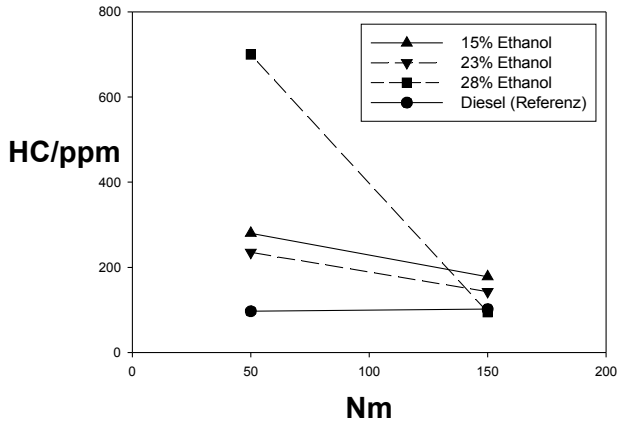
FSN abhängig vom Ethanolgehalt
1500 U/min



NO_x abhängig vom Ethanolgehalt
1500 U/min



HC abhängig vom Ethanolgehalt
1500 U/min



Verbrauch abhängig vom Ethanolgehalt
1500 U/min

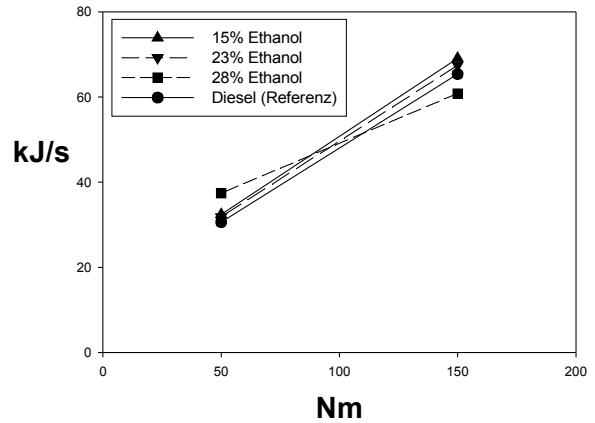


Abbildung 6.4a-d: Auswirkung des Ethanolgehalts auf die Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und den Verbrauch (d) bei 1500 U/min. Der Wassergehalt beträgt etwa 20%.

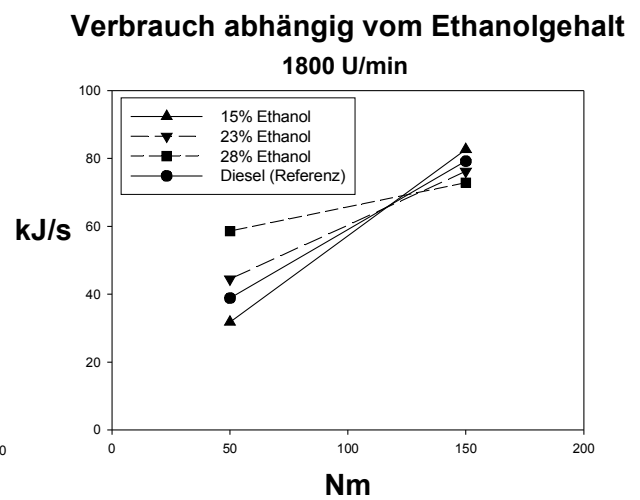
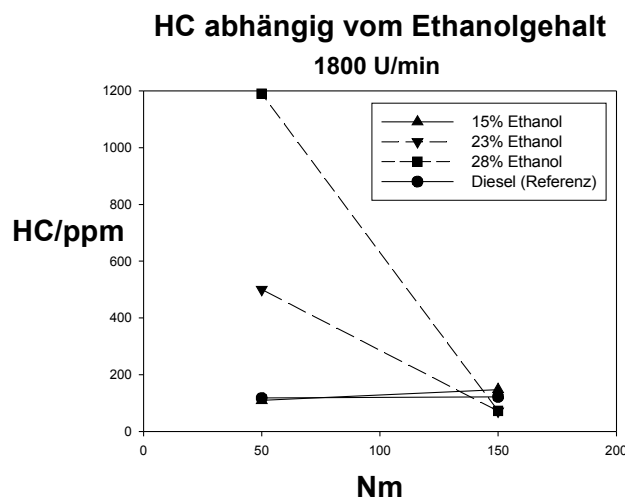
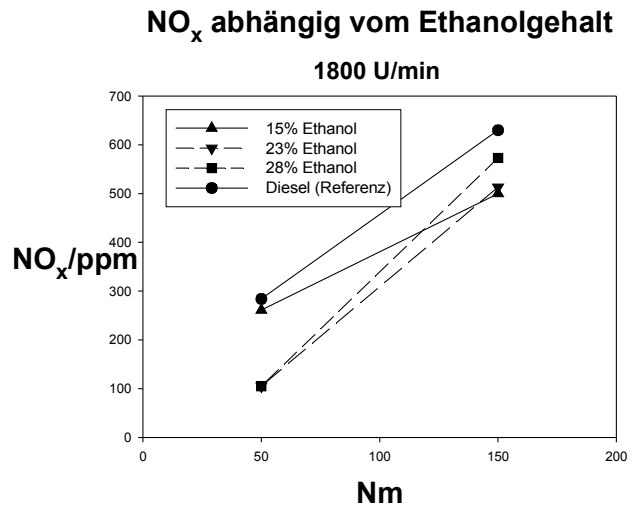
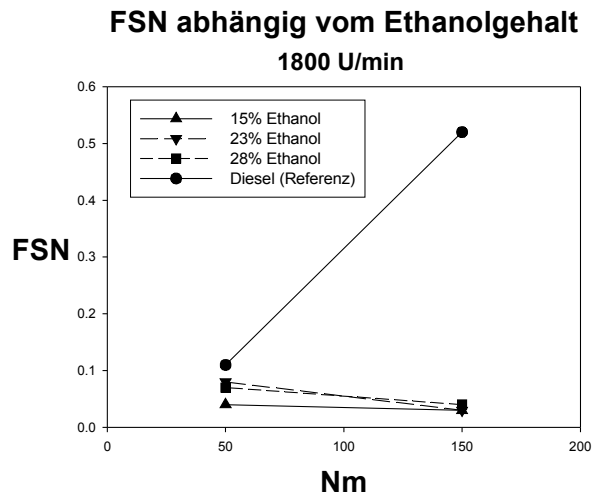
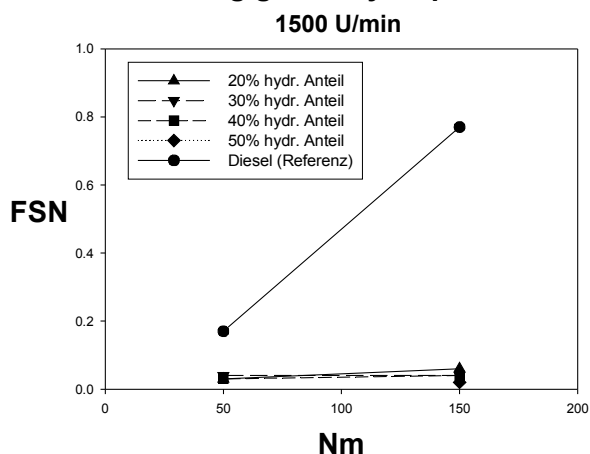
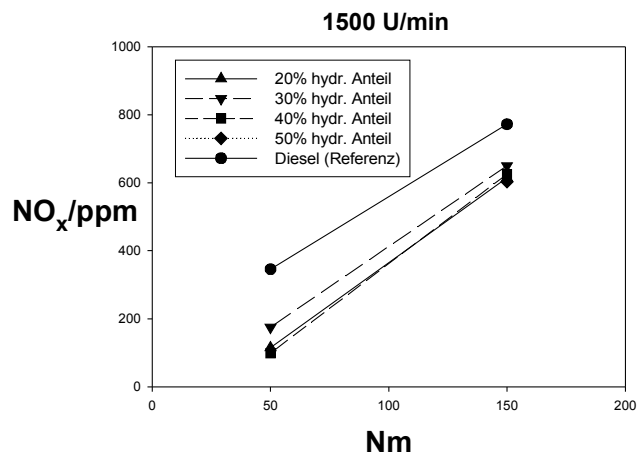


Abbildung 6.5a-d: Auswirkung des Ethanolgehalts auf die Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und den Verbrauch (d) bei 1800 U/min. Der Wassergehalt beträgt etwa 20%.

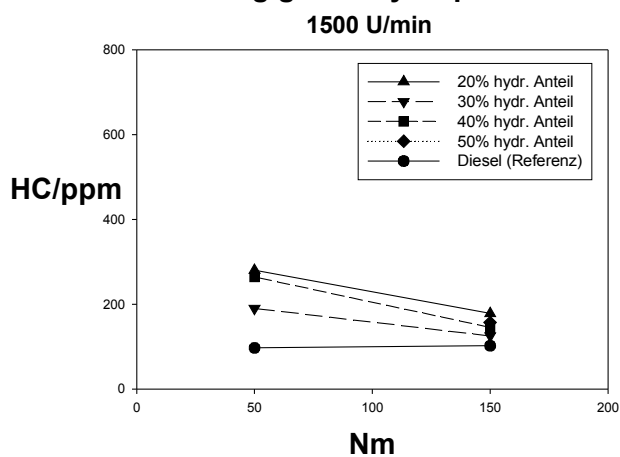
FSN abhängig vom hydrophilen Anteil



NO_x abhängig vom hydrophilen Anteil



HC abhängig vom hydrophilen Anteil



Verbrauch abhängig vom hydrophilen Anteil

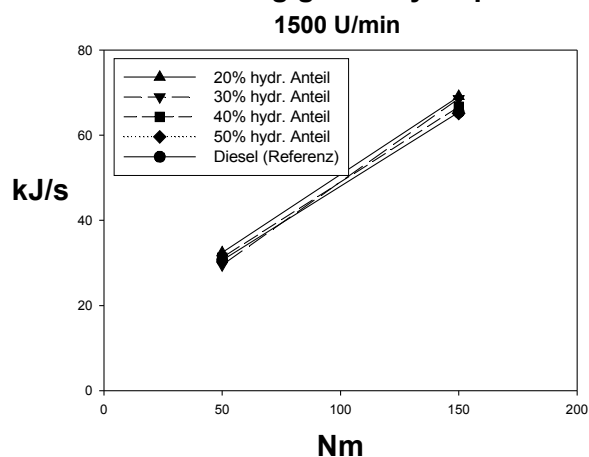


Abbildung 6.6a-d: Auswirkung des hydrophilen Anteils in der Mischung auf die Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und den Verbrauch (d) bei 1500 U/min. Der Ethanolgehalt in der hydrophilen Phase ist 0.4.

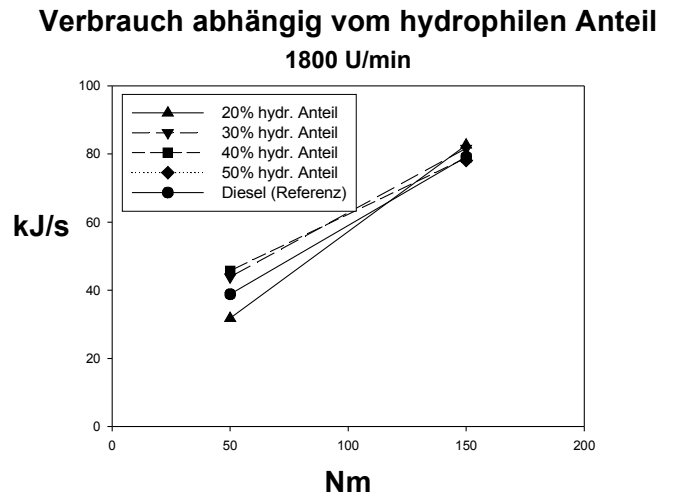
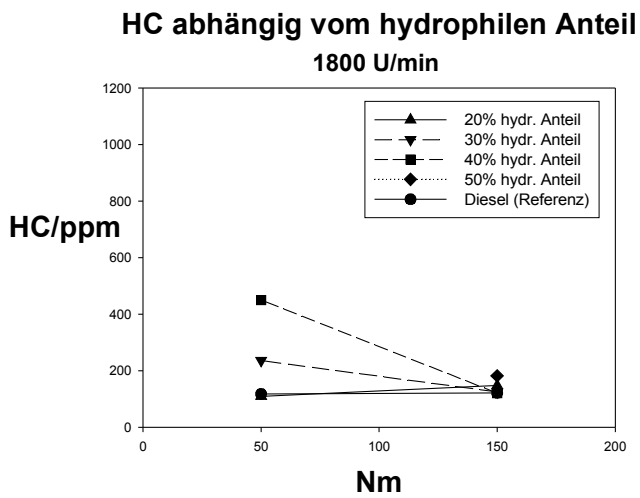
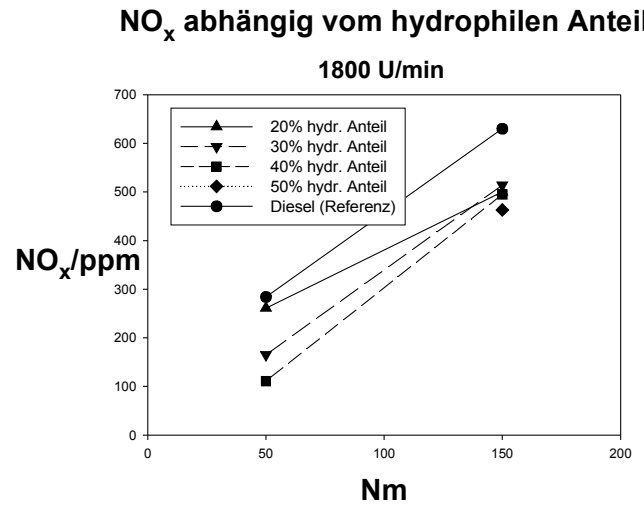
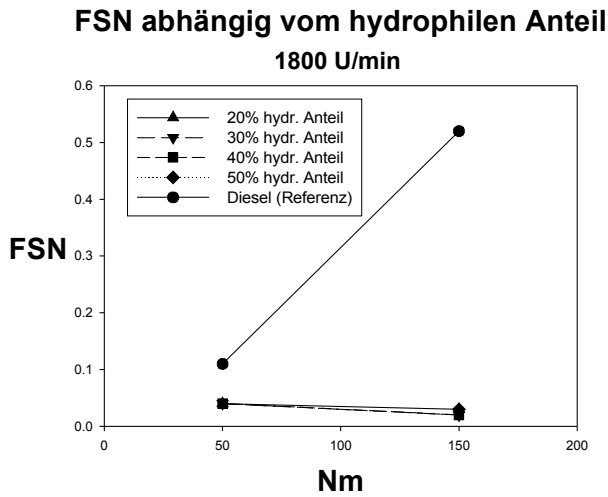


Abbildung 6.7a-d: Auswirkung des hydrophilen Anteils in der Mischung auf die Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und den Verbrauch (d) bei 1800 U/min. Der Ethanolgehalt in der hydrophilen Phase ist 0.4.

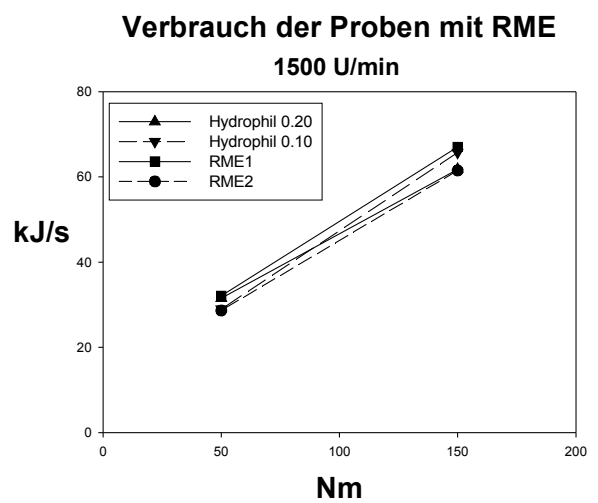
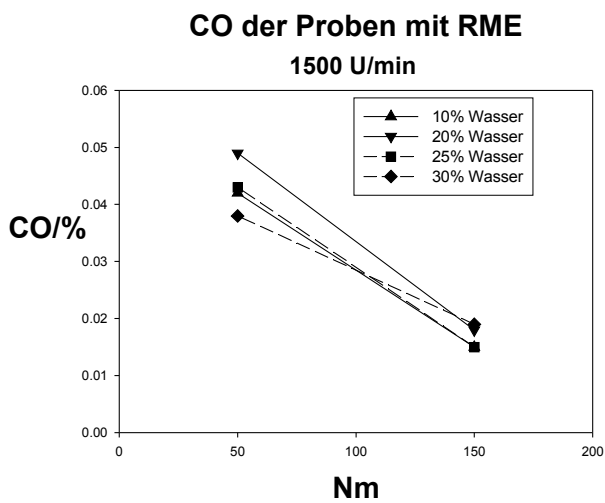
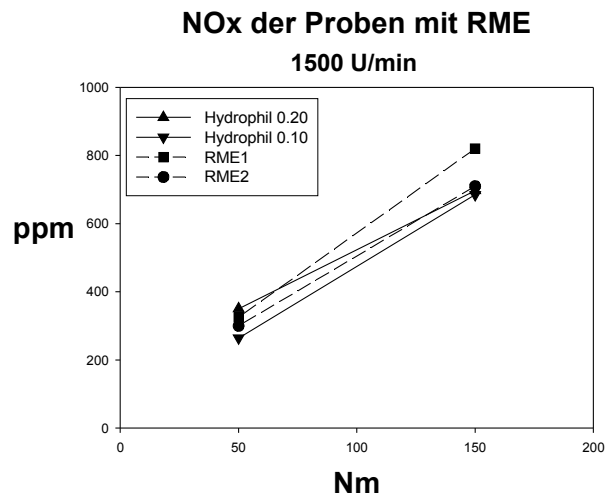
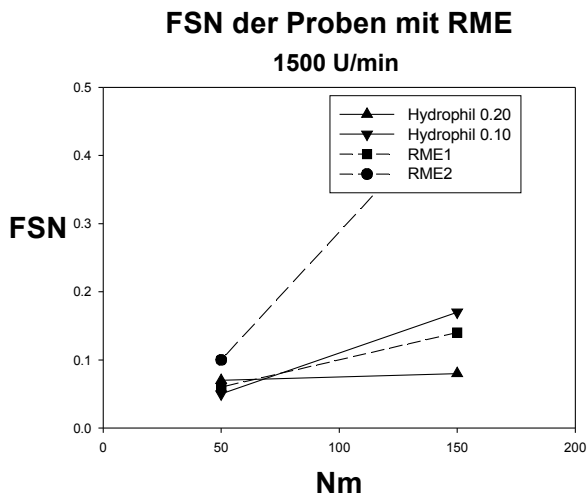


Abbildung 6.8a-d: Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und Verbrauch (d) bei 1500 U/min für die Mikroemulsionen und Referenzproben mit RME. Die Messungen mit den gestrichelten Linien sind an einem Messtag durchgeführt worden, die durchgezogenen an einem anderen.

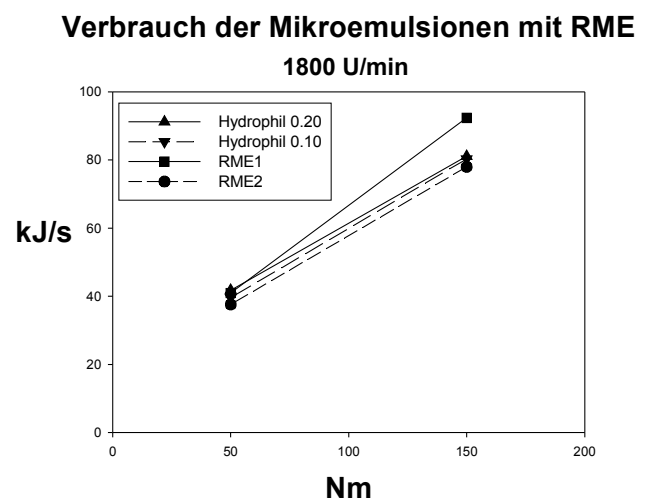
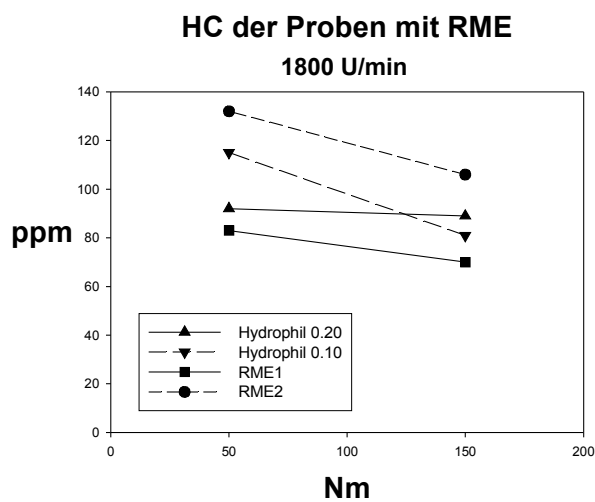
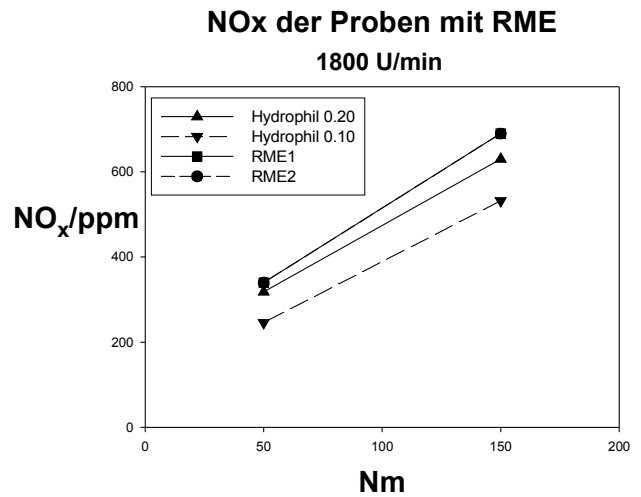
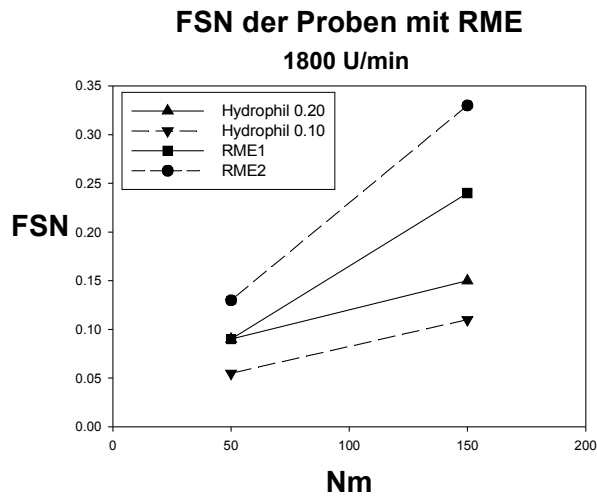


Abbildung 6.9a-d: Messwerte FSN (a), NO_x (b), HC (c) und Verbrauch (d) bei 1800 U/min für die Mikroemulsionen und Referenzproben mit RME. Die Messungen mit den gestrichelten Linien sind an einem Messtag durchgeführt worden, die durchgezogenen an einem anderen.

6.4 Streuung bei hocheffizienten Mikroemulsionen

Mikroemulsionen haben eine Strukturgröße im Bereich von einigen bis einigen Hundert Nanometern. Je geringer der Tensidgehalt der Probe, desto größer müssen die Strukturen werden, damit die Mischung nicht phasensepariert. Ist die Strukturgröße im Bereich der Wellenlänge des Lichts, so wird dieses gestreut. So werden Mikroemulsionen mit zunehmender Strukturgröße opaker und es gelangt immer weniger Licht durch die Probe. Dies verhindert die optische Vermessung der Proben unterhalb gewisser Tensidkonzentrationen.

6.5. verwendete Chemikalien

Tabelle 6.8: *Verwendete Reinchemikalien und Tenside*

| Verbindung | Summenformel | Hersteller | M in g/mol | Reinheit in % |
|----------------------------|--|----------------|------------|---------------|
| Dekan | C ₁₀ H ₂₂ | Merck | 142.3 | ≥95 |
| Hexylamin | C ₆ H ₁₅ N | Merck | 101.2 | ≥98 |
| Octylamin | C ₈ H ₁₉ N | Merck | 129.2 | ≥98 |
| Tetradecylamin | C ₁₄ H ₃₁ N | Aldrich | 213.4 | 95 |
| Hexadecylamin | C ₁₆ H ₃₅ N | Merck | 241.4 | 92 |
| Heptansäure | C ₇ H ₁₄ O ₂ | Merck | 130.2 | 98 |
| Ammoniak-Lösung | NH ₃ | Merck | 17.0 | 32 |
| Salzsäure Maßlösung | HCl | Merck | 36.5 | 2 molar |
| Salpetersäure-Lösung | HNO ₃ | Merck | 63.0 | 65 |
| Tridecansäure | C ₁₃ H ₂₆ O ₂ | Sigma | 214.3 | ≥98 |
| Laurinsäure | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | Fluka | 200.3 | ≥99.5 |
| Myristinsäure | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | Fluka | 228.4 | ≥99.5 |
| Oktadecylsulfat | C ₁₈ H ₃₇ NaO ₄ S | Henkel | 372.5 | k.A. |
| Natriumeicosylsulfat | C ₂₀ H ₄₁ NaO ₄ S | Henkel | 400.5 | k.A. |
| Natriumbehenicylsulfat | C ₂₂ H ₄₅ NaO ₄ S | Henkel | 428.6 | k.A. |
| Natriumlignoceryl | C ₂₄ H ₄₉ NaO ₄ S | Henkel | 456.6 | k.A. |
| Lutensol [®] TO 5 | C ₂₆ H ₅₄ O ₆ | BASF | 462.7 | techn. |
| Lutensol [®] TO 6 | C ₂₈ H ₅₈ O ₇ | BASF | 506.7 | techn. |
| Lutensol [®] TO 8 | C ₃₂ H ₆₆ O ₉ | BASF | 594.8 | techn. |
| Ölsäure | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | Riedel-de-Haën | 282.5 | 58 |
| Ammoniumnitrat | H ₄ N ₂ O ₃ | Merck | 80.0 | ≥99 |
| Ammoniumacetat | C ₂ H ₇ NO ₂ | KMF | 77.1 | ≥98 |
| Ethanol | C ₂ H ₆ O | Merck | 46.1 | ≥99.5 |

H₂O: Für Messungen des Phasenverhaltens wurde zweifach destilliertes, vollentsalztes Wasser verwendet. Die Proben für die Verbrennungsexperimente wurden mit vollentsalztem Wasser angesetzt.

Ölsäure: Für Verbrennungsexperimente wurde Rüb fettsäure von Cognis (Edenor RNA) verwendet.

Diesel und Biodiesel wurden an öffentlichen Tankstellen bezogen. Es wurden keine Unterschiede zwischen den Produkten der jeweiligen Klassen gefunden.

Lipase: *Thermomyces lanuginosus* von Sigma, Lot: 110K1357.

6.7 Abkürzungen

| | |
|------------------|--|
| 1 | einphasige Mikroemulsion |
| $\underline{2}$ | zweiphasig (die untere Phase ist die Mikroemulsion) |
| $\bar{2}$ | zweiphasig (die obere Phase ist die Mikroemulsion) |
| 3 | dreiphasig (die mittlere Phase ist die Mikroemulsion) |
| α | Massenbruch des Öls in der Mischung aus hydrophilen und hydrophoben Komponenten |
| A | hydrophile Komponente |
| β | Massenbruch des Coöls in der hydrophoben Komponente |
| B | hydrophobe Komponente |
| C | amphiphile Komponente |
| C_iE_j | <i>n</i> -Alkylpolyglycoether (i ist die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylkette, j die Zahl der Ethoxygruppen) |
| δ | Massenbruch des Cotensids in der Tensidmischung |
| ε | Massenbruch des Salzes in der hydrophilen Komponente |
| ϕ | Volumenbruch des Öls an der Mischung aus hydrophilen und hydrophoben Komponenten |
| γ | Massenbruch von Tensid in der Gesamtmischung |
| $\tilde{\gamma}$ | Massenbruch von Tensid in der Gesamtmischung am X-Punkt |
| <i>k</i> | Alkylkettenlänge |
| L_α | lamellare Phase |
| <i>m</i> | Masse |
| s. | siehe |
| <i>T</i> | Temperatur |
| \tilde{T} | Temperatur am X-Punkt |
| vergl. | vergleiche |
| ψ | Massenanteil Ethanol in der hydrophilen Komponente |

6.8. Literatur

- [1] Holleman, Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, S. 540, **34. Ed.** (1995), Walter de Gruyter, Berlin
- [2] King Hubbert, M. *Energy from fossil fuels*, *Science*, (1949), **4**, 103-109
- [3] Wichmann H.-E., *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, (2005), **10** (3), 157 - 162.
- [4] Wichmann H.-E., H.J., Peters A., *Gesundheitliche Wirkung von Feinstaub*. (2002): Ecomed.
- [5] Dörner E., K.D., Schubert A., *Dieselsruß*, in *Umweltliteraturdatenbank*. (2000 - 2003), Umweltbundesamt: Berlin.
- [6] Lif A., H.K., *Water-in-diesel emulsions and related systems*. *Advances in colloid and Interface Science*, (2006), **123 - 126**, 231 - 239.
- [7] Bernhardt W., W.K., *Motor behavior of diesel fuel mixtures and emulsions*. *Erdöl & Kohle, Erdgas Petrochemie*, (1987), **40** (2), 86 - 87.
- [8] Velji A., E.E., Remmels W., Haug F., *MTZ*, (1996), **57** (7/8).
- [9] Samec N., K.B., Dibble R.W. , *Fuel*, (2002), **81** (16), 2035 - 2044.
- [10] Takasaki, T., *Verbesserung der Verbrennung in Dieselmotoren durch geschichtete Wassereinspritzung*. *MTZ*, (1998) **59** (4), 276 - 284.
- [11] Simon C., Pauls R., *MTZ*, (2004), **65** (1).
- [12] Schwab A.W., US Patent No. 4.451.265, (1984).
- [13] Hazburn E.A., S.S.G., Grey R.A. (1988).
- [14] Gunnerman, R.W., (2001), US Patent No. 6.302.929.
- [15] Feuerman, A.I., (1979), US Patent No. 4.158.551.
- [16] Schwab, S.D., (1997), US Patent No. 5.669.938.
- [17] Peter-Hoblyn, J.D., Valentine, J.M. and Tarabulski, T.J., (1998), US Patent No. 5.809.774.
- [18] Trapel, E. Ifeacho, P. and Roth, P., (2004), Society of Automotive Engineers SP-1900 (Diesel Engine Experiment and Modeling), 107.
- [19] Genova, C., Blute, I. and Pappa, R., (1992), US Patent No. 5.104.418.
- [20] Genova, C. and Pappa, R., (1993), US Patent No. 5.259.851.
- [21] Alliger, H., (1981), US Patent No. 4.244.702.
- [22] Wenzel, E.C. and Steinmann, H.W., (1977), US Patent No. 4.002.435.
- [23] Davis, M.E. and Sung, R.L., (1986), US Patent No. 4.568.355.

- [24] Davis, M.E. and Sung, R.L., (1986), US Patent No. 4.599.088.[32]
- [25] Schwab, A.W., Fattore, R.S. and Pryde, E.H., (1982), *Journal of Dispersion Science and Technology* 3 (1), 45.
- [26] Schwab, A.W., (1984), US Patent No. 4.451.265.
- [27] Schwab, A.W., Nielsen, H.C., Brooks, D.D. and Pryde, E.H., 1983, *Journal of Dispersion Science and Technology* 4 (1), 1.
- [28] Schwab, A.W. and Pryde, E.H., (1984), US Patent No. 4.451.267.
- [29] Hazbun, E.A., Schon, S.G. and Grey, R.A., (1988), US Patent No. 4.744.796.
- [30] Schon, S.G. and Hazbun, E.A., (1991), US Patent No. 5.004.479.
- [31] Sexton, M.D., Smith, A.K., Grimes, P.G., Bock, J. and Robbins, M., (1992), EP Patent No. 0475620.
- [32] Steinmann, H.W., (2000), US Patent No. 6.017.368.
- [33] Bourrel, M., Sanchez, A. and Soula, J.-C., (1984), US Patent No. 4.465.494.
- [34] Barnaud, F., Schmelzle, P. and Schulz, P., *Society of Automotive Engineers SP-1551 (Special Publication)*, (2000), 95.
- [35] Fromager, M., Schmelzle, P. and Schulz, P., *International Symposium on Fuels and Lubricants 2* (Symposium Papers, New Delhi), (2000), 435.
- [36] Matheaus, A.C., Ryan, T.W., Daly, D., Langer, D.A. and Musculus, M.P.B., *Society of Automotive Engineers PT-111 (Alternative Diesel Fuels)*, (2004), 1.
- [37] Song, J., Zello, V., Boehman, A.L. and Waller, F.J., *Energy & Fuels* (2004), **18**, 1282.
- [38] Song, J., Cheenkachorn, K., Wang, J., Perez, J. and Boehman, A.L., *Energy & Fuels* (2002), **16**, 294.
- [39] McCormick, R.L., Ross, J.D. and Graboski, M.S., *Environ. Sci. Technol.* (1997), **31**, 1144.
- [40] Nord, K.E. and Haupt, D. 2005, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6260.
- [41] Nawrath A., *Dissertation*, Universität zu Köln (2006).
- [42] Kadota T., Y.H., *Prog Energy Combust Sci*, (2002) **28** (5), 385 - 404.
- [43] Fu W., G.J., Hou L., *There is no micro-explosion in the diesel engines fueled with emulsified fuel*. *CHINESE SCIENCE BULLETIN*, (2006), **51** (10), 1261 - 1265.
- [44] Warnatz J., M.U., Dibble R.W., *Verbrennung*. Vol. 3. Aufl. 2001: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [45] Strey R., *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*, Habilitationsschrift, Georg-August-Universität Göttingen (1992).

- [46] Schulman J.H., M.T.S., *On the structure of transparent water and oil dispersions (solubilised oils)*. Trans. Faraday Soc., (1946), **42B**, 165 - 170.
- [47] Schulman J.H., R.D.P., *X-Ray investigation of the structure of transparent oil-water disperse systems I*. J. Colloid Sci., (1948), **3** (4), 373 - 405.
- [48] Winsor P.A., *Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes*. Trans. Faraday Soc., (1948) **44**.
- [49] Kahlweit, M., Strey, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1985), **24**, 645
- [50] Kahlweit, M., Strey, R., *J. Phys. Chem.*, (1988) **92** (6), 1557 - 1563.
- [51] Kahlweit, M., Strey, R., *J. Phys. Chem.*, (1987) **91**, 1553 - 1557.
- [52] Kahlweit, M., Strey, R., *Phase behavior of quinary systems H₂O-Oil-Nonionic Amphiphile-Ionic Amphiphile-Electrolyte: The Tricritical Line*. J. Phys. Chem., (1986), **90**, 5239 - 5244.
- [53] Strey R., Nawrath A., Sottmann T., *Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff*, DE10334897.2 (2003).
- [54] Burauer S., Sottmann T., Strey R., *On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant*. Phys. Chem. Chem. Phys., (1999), **1**, 4299 - 4306.
- [55] Burauer S., S.T., Strey R., *Nonionic micromulsions with cyclic oils*. Tenside Surf. Det., (2000), **37** (1), 8 - 16.
- [56] Kahlweit M., Lessner .E., Strey R., *J. Phys. Chem.*, (1983), **87**: p. 5032 - 5040.
- [57] Sottmann T., Kluge K., Strey R., Reimer J., Söderman O., *Langmuir*, (2003), **19** (26), 10692
- [58] Kluge K., S.C., Sottmann T., Strey R., *Temperature-insensitive microemulsions formulated from Ocetyl monoglucoside and alcohols: potential candidates for practical applications*. Tenside Surf. Det., (2001), **38** (1), 30 - 40.
- [59] Kluge K., Stubenrauch C., Sottmann T., Strey R., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, (2001), **38** (1), 30
- [60] Chen S.-H., Chen. S.-L., Strey R., *J. Phys. Chem.*, (1990). **93**: p. 1907 - 1918.
- [61] Skurtveit R., Olsson U., *J. Phys. Chem.*, (1991), **95**, 5353 - 5358.
- [62] Kahlweit M., Lessner E., Strey R., *J. Phys. Chem.*, (1984), **88**, 1937 - 1944.
- [63] Kahlweit M., Strey R., Haase D., *J. Phys. Chem.*, (1985). **89**: p. 163 - 171.
- [64] Strey R., *Microemulsion Microstructure and Interfacial Curvature*. Colloid Polym. Sci., 1994. **272**(8): p. 1005 - 1019.
- [65] Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, 2000.

- [66] BMU "Fachgespräch NO₂", 15. September 2005.
- [67] Koebel M., Elsener M., *Chem.-Ing-Tech.*, (1992), **64**, Nr. 10, 934.
- [68] Biswas P., Wu C.Y., *Journal of the Air and Waste Management Association*, (2005), **55** (6), 708.
- [69] De Vleeschouwer F., Gerard L., Goormaghtigh C., Matielli N., Le Roux G., Fagel N., *Science of the Total Environment*, (2007), 377, **2-3**, 282.
- [70] Chen S.H., Ku C.Y., Rouch J., Tartaglia P., Cametti C., Samseth J., *Journal de Physique IV*, (1993), **3** (C1), 143.
- [71] Shervani Z., Ikusshima Y., Hakuta Y., Kunieda H., Aramaki K., *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, (2006), **289**, 1-3, 229.
- [72] Mohareb M.M., Palepu R.M., Moulik S.P., *Journal of Dispersion Science and Technology*, **27** (8), (2006), 1209.
- [73] Miyata I., Miyamoto H., Yonese M., *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, (1996), **44** (5), 1049.
- [74] Vannieuwkoop J., Snoei G., *J. Colloid Interf. Sci.*, (1985), **103** (2), 400
- [75] Desnoyers J.E., Quirion F., Hetu D., Perron G., *Can. J. Chem. Eng.*, (1983), **61**, 672.
- [76] Martel R., Gelinat P.J., Desnoyers, J.E., Masson A., *Ground Water*, (1993), **31**, 789.
- [77] Martel R., Gelinat P.J., *Ground Water*, (1996), **34**, 143.
- [78] Rhue R.D., Annable M.D., Rao P.S.C., *J. Environ. Qual.*, (1999), **28**, 1135.
- [79] Jawitz J.W., Rhue R.D., Annable M.D., Rao P.S.C., *Environ. Sci. Technol.*, (1998), **32**, 523.
- [80] Zhou M.F., Rhue R.D., *J. Colloid Interf. Sci.*, (2001), **241** (1), 199.
- [81] Li X.F., Wang J.Z., Wang J., *Journal of Dispersion Science and Technology*, (1999), **20** (3), 993.
- [82] Li X.F., Ueda K., Kunieda H., *Langmuir*, (1999), **15** (23), 7973.
- [83] Kahlweit M., Strey R., Busse G., *J. Phys. Chem.*, (1991), **95** (13), 5344
- [84] Strey R., Jonströmer M., *J. Phys. Chem.*, (1992), **96** (11), 4537
- [85] Engelskirchen, S. *Dissertation*, Universität zu Köln (2005).
- [86] Carvalho, C.M.L., Cabral, J.M.S., *Biochimie*, (2000), **82**, 1063.
- [87] Valis T.P., Xenakis A., Kolisis F.N., *Biocatalysis*, (1992), **6**, 267.
- [88] Boie, W., *vom Brennstoff zum Rauchgas*, Teubner: Leipzig, Germany, (1957).

- [89] Zeddies J., *Rohstoffverfügbarkeit für die Produktion von Biokraftstoffen in Deutschland und in der EU-25*, Universität Hohenheim, (2006).
- [90] Kurzweil A., Lichtblau G., Pölz W., *Einsatz von Biokraftstoffen und Deren Einfluss auf die Treibhausgas_Emissionen in Österreich*, BE-144, Wien (2003).
- [91] *Erneuerbare Energien in Baden-Württemberg 2005*, Umweltministerium Baden-Württemberg, (2006)
- [92] Armaki K., Ozawa K., Kunieda H., *J. Colloid Interf. Sci.*, (1997), **196**, 74
- [93] Kunieda H., Nakano A., Pes M.A., *Langmuir* **11** (1995), 3302.
- [94] Kunieda H., Yamagata M., *Langmuir* **9** (1993), 3345.
- [95] Kahlweit M., Busse G., Faulhaber B., *Langmuir* **10** (4), (1994) 1134.
- [96] Kunieda H., *Colloid Interface Sci.*, **122** (1), (1988), 138.
- [97] Stubenrauch C., Tessendorf R., Strey R., Lynch I., Dawson K.A., *Langmuir* **23** (14), (2007), 7730.
- [98] Frische R., persönliche Mitteilung, 2005.
- [99] *Der Ölpreis - Sprengsatz für die Weltwirtschaft*, <http://www.schule-bw.de/unterricht/faecher/nwt/nwt/ueinheiten/oel/seite27.html>, (20.9.2007).
- [100] *Heizöl Preisinformationen vom Mittwoch, den 19.09.2007 / 16:55 Uhr*, <http://www.abendblatt.de/extra/service/769610.html>.
- [101] *Volkswirtschaft Prognosen*, DekaBank, 30. August 2007.
- [102] *Dieselpreis-information vom 22. August 2007*, Bundesverband Güterkraftverkehr Logistik und Entsorgung.
- [103] Carey A.C., Sundberg R.J., Schäfer H.J., *Organische Chemie, ein weiterführendes Lehrbuch*, (1995), Wiley-VCH, Weinheim.
- [104] Lapuerta M., Martos F.J., Cardenas M.D., *Measurement, Science and Tchnology*, **16** (10), (2005), 2048
- [105] Sakurai H., Tobias H.J., Park K., Zarling D., Docherty S., Kittelson D.B., McMurry P.H., Ziemann P.J., *Atmospheric Environment*, **37** (9-10), (2003), 1199

ERKLÄRUNG

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Anlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Reinhard Strey betreut worden.

Köln, den

Lebenslauf

Klaus Rottländer
geboren am 20.10.1970 in Köln, verheiratet

- 1977 Einschulung an der Grundschule Tübingen - Hirschau
- 1978 - 1981 Besuch der Grund- und Hauptschule Rottenburg - Kiebingen
- 1981 - 1990 Besuch des Wildermuthgymnasiums Tübingen
- 1990 Abitur am Wildermuthgymnasium Tübingen
- 1990 - 1991 Zivildienst am Altenheim der Stadt Rottenburg am Neckar
- 1991 Beginn des Chemiestudiums an der Universität zu Köln
- 2002 Diplom mit Forschungen im Arbeitskreis Prof. Schmalz über photospaltbare
Linker zur MALDI-MS on bead Analytik
- 2003 Beginn der Promotion über Mikroemulsionen als Kraftstoff im Arbeitskreis
von Prof. Strey am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln

Klaus Rottländer