

Die Formulierung von Kraftstoff-Wasser-Mikroemulsion (KME), die neben der geforderten Einphasigkeit, Temperaturinvarianz und geringem Tensidmassenbruch auch die physikalischen Eigenschaften eines reinen Kraftstoffs (z.B. Diesel oder GtL) annähernd erfüllt, war ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit, besonders vor dem Hintergrund der seit Jahrzehnten auf Diesel angepassten Motoren.

Die für die KME verwendeten Komponenten wurden aus einer Vielzahl von Edukten unter dem Gesichtspunkt der Auswirkungen auf die physikalischen Parameter und das Phasenverhalten ausgewählt. Die hieraus entwickelten Systeme (DME_10: H₂O/NH₄NO₃/1-Propanol - Diesel - Ölsäure/MEA/OD4 mit $\alpha = 0.87$, $\varepsilon = 0.005$, $\psi = 0.154$, $n = 0.43$, $\delta_{(IO)} = 0.79$, $\delta_{(NIO)} = 0.21$, $\gamma = 0.1$; DME_20: H₂O/NH₄NO₃/1-Propanol - Diesel - Ölsäure/MEA/OD4 mit $\alpha = 0.77$, $\varepsilon = 0.005$, $\psi = 0.154$, $n = 0.43$, $\delta_{(IO)} = 0.79$, $\delta_{(NIO)} = 0.21$, $\gamma = 0.13$ und GME_10 H₂O/NH₄NO₃/1-Propanol - GtL - Ölsäure/MEA/OD4 mit $\alpha = 0.87$, $\varepsilon = 0.005$, $\psi = 0.154$, $n = 0.39$, $\delta_{(IO)} = 0.79$, $\delta_{(NIO)} = 0.21$, $\gamma = 0.10$) sind dank eines geeigneten alkoholischen Additivs (1-Propanol) und einer optimierten Zusammenstellung ionischer und nichtionischer Tensidkomponenten von mindestens -14 bis 95 °C temperaturinvariant und weisen dabei einen sehr geringen Tensidmassenbruch von $\gamma \approx 0.1$ auf. Zusätzlich liegen auch die physikalischen Parameter wie Oberflächenspannung und Flammpunkt innerhalb der Diesel- bzw. GtL-Spezifikationen (vgl. Tabelle 11) und die Viskosität erreicht bei Temperaturen ab 65 °C annähernd die Norm-Werte. Diese Spezifikationen resultieren nicht zuletzt aus der über den gesamten Temperaturbereich vorliegenden ölkontinuierlichen Phase, die durch temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden konnte. Diese Phaseneigenschaft ist ebenfalls dafür verantwortlich, dass nach DIN 51360/2 keine Korrosionserscheinungen auftreten. Die hier erarbeitete chemische Zusammensetzung garantiert langzeitstabile KME mit homogen verteilten, nanometer-großen, wasser-geschwollenen Mizellen (Nachweis durch DLS und SANS), die rückstandslos verbrennen (Aschegehalt < 0.01 Gew%). Neben Diesel-Mikroemulsionen mit variablem Wassergehalt gelang es auch GtL-Mikroemulsionen mit Parametern zu formulieren, die der Kraftstoff-Norm genügen.

Die Untersuchung von auftretenden Schwankungen im Phasenverhalten bei Nutzung chemisch ähnlicher Komponenten unterschiedlicher Hersteller und die Messung der Langzeitstabilität ergab, dass bei Variationen der Komponenten eine Schwankung von bis zu $\gamma = \pm 0.02$ auftreten kann, die bei der Anwendung von bestehenden Zusammensetzungskonzepten auf neue Komponenten berücksichtigt werden muss. Im

Rahmen der Untersuchungen der Langzeitstabilität wurde festgestellt, dass die Tensidkomponenten einem zeitlichen Einfluss auf das Phasenverhalten unterliegen. Die zeitliche Auswirkung ist in Abbildung 42 aufgetragen und lässt erkennen, dass während die ionische Komponente einen deutlichen Einfluss auf das Phasenverhalten in den ersten Tagen ausübt, die Langzeiteffekte von bis zu mehreren Monaten vor allem dem nichtionischen Tensid zuzuschreiben sind. Dies zeigt, dass das Phasenverhalten einer KME nur zeitabhängig definiert werden kann, es macht jedoch auch deutlich, dass die hier untersuchten Tensidkombinationen über die Zeit an Effizienz gewinnen und somit eine einmal formulierte einphasige KME einphasig bleiben wird.

Diese entwickelten KME wurden in einer Kooperation mit der Fachhochschule Trier, dem Forschungszentrum Jülich und der Biochemie der Universität zu Köln in einem BMW 530D E39 an einem Rollenprüfstand anhand eines WLTP-Zyklus untersucht und in Relation zu Diesel, Ultimate® und GtL gesetzt. Die Untersuchungen gliedern sich in eine Prüfphase mit warmem, eine mit kaltem und eine mit warmem Motor bei abgeschalteter Abgasrückführung (AGR). Die Messungen zeigen, dass es signifikante Unterschiede in den einzelnen Prüfphasen gibt, die teilweise drastische Auswirkungen auf das Emissionsverhalten haben. Um diese Auswirkung weiter zu differenzieren, wurden die einzelnen Modi im WLTP-Zyklus in einen Stadtmodus sowie zwei Überlandmodi und ein Autobahnmodus unterteilt (vgl. Abbildung 55). Anhand des Emissionsverhaltens in unterschiedlichen Modi konnte gezeigt werden, dass der gezielte Einsatz von wasserhaltigen Kraftstoffen einen eindeutigen Vorteil bietet.

Die genauere Betrachtung der Gasphasenemissionen ergab, dass im Stadtmodus (bei abgeschalteter AGR, da diese einen eigenen Einfluss auf die NO_x-Emissionen hat) eine Stickoxidreduzierung mit zunehmendem Wassergehalt zu verzeichnen ist. Die KME DME_10 und DME_20 haben in Bezug zu Diesel eine Einsparung an NO_x von 14.0 % bei DME_10 bzw. von 29.4 % bei DME_20, sowie von 27.9 % bei GME_10 im Vergleich zu GtL erreicht. Es sind jedoch außerhalb dieser Bereiche partielle Erhöhungen um bis zu 70 % zu verzeichnen.

Die CO- und HC-Emissionen weisen keine Reduzierungen beim Einsatz von KME auf. Die CO-Emissionen lagen allerdings in ihren Absolutwerten im Vergleich zu den unter NEFZ-Bedingungen ermittelten Werte weit unter den Euro-Norm-Grenzwerten von 0.5 g/km. Die Kohlenwasserstoff-Emissionen wurden in einer weiteren Messung mittels GC/MS auf ihre Zusammensetzung untersucht und nach GHS auf ihr Gefahrenpotenzial für den Menschen hin

klassifiziert. Nach dieser Klassifizierung ist eine eindeutige Senkung des Gefahrenpotenzials der HC-Emissionen beim Einsatz von KME zu erkennen.

Die CO₂-Emissionen ergeben ein ähnliches Bild wie die NO_x-Daten. Auch hier ist ein eindeutiges Reduktionspotenzial im Stadtmodus unter warmen Bedingungen festzustellen. Für eine detaillierte Betrachtung wurden die Emissionen nach den in der KME befindlichen Emittenten differenziert, da alle verwendeten Tenside biogenen Ursprungs sind und analog dem in Kraftstoffen eingesetztem Biodiesel entsprechend ihrer CO₂-Neutralität betrachtet werden müssen. Somit ergab sich eine Emissionsreduzierung im Bezug zu Diesel von DME_10 um 15.5 % mit 13.41 % biogenem Anteil an den Gesamtemissionen und von DME_20 um 11.3 % mit 19.8 % biogenem Anteil bezogen auf die Gesamtemission. Bei GME_10 konnte eine Reduzierung im Vergleich zu GtL um 4.8 % mit 12.7 % biogenem Anteil an den gesamten Emissionen verzeichnet werden. Diese Daten sind ebenfalls entscheidend für die Ermittlung des Verbrauchs. Da dieser direkt proportional zu den Kohlenstoffemissionen ist, ergab sich eine Verbrauchseinsparung bei DME_10 im Stadtmodus von 2.5 l/100 km bezogen auf reinen Diesel, bei der weiteren Berücksichtigung der biogenen Komponenten ist eine insgesamt Reduzierung um 0.9 l/100 km zu verzeichnen. Bei DME_20 ist eine Verbrauchsminderung um 2,4 l/100 km bezogen auf Diesel und eine Verbrauchsneutralität bei der Berücksichtigung der biogenen Additive festzustellen. GME_10 zeigt eine Verringerung um 2.1 l/100 km bezogen auf GtL bzw. 0.9 l/100 km bei der Berücksichtigung des biogenen Anteils.

Neben diesen gesetzlich reglementierten Größen wurden die für den Menschen gefährlichen Kohlenwasserstoffderivate im Abgas erfasst. Die Ergebnisse zeigten, dass sich beim Einsatz von KME in Dieselfahrzeugen die chemische Zusammensetzung der Emissionen im Vergleich zu herkömmlichen Kraftstoffen drastisch ändert. Die Bewertung in Abbildung 111 macht deutlich, dass selbst bei einem erhöhten Emissionswert an Kohlenwasserstoffderivaten diese weit ungefährlicher für den Menschen sind als die des reinen Diesels.

Zusätzlich zu der Gasphase wurde die Partikelphase ausführlich untersucht. Die gravimetrische Rußmassenreduzierung von bis zu 67 % durch den Einsatz von KME wurde verifiziert. Die Ruß-Strukturen von den erhaltenen Filterproben wurden mittels TEM und REM analysiert, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Ruß-Agglomerate unabhängig von dem verwendeten Kraftstoff in derselben Größenordnung von ca. 25 nm liegen. Diese Agglomerate setzten sich auch am DPF ab. Der Unterschied bei dem im Betrieb mit unterschiedlichen Kraftstoffen gebildeten Rußes liegt in der Größe der Primärpartikel, wie

anhand der TEM-Aufnahmen erkennbar ist. Diese Partikel sind bei wasserhaltigen Kraftstoffen wesentlich kleiner und befinden sich im einstelligen Nanometer-Bereich. Diese Änderung der Partikelgröße steht im Zusammenhang mit der gefundenen drastischen Erhöhung der Partikelanzahl, denn durch die Rußmassenabnahme und Partikelanzahl-Zunahme ist davon auszugehen, dass die gebildeten Partikel der KME einen kleineren Durchmesser aufweisen. Diese Ergebnisse sind auf die veränderten Verbrennungsbedingungen zurückzuführen. Ein Beweis hierfür ist die signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung der Rußphase, die durch Extraktionsanalyse der Filterproben gezeigt werden konnte. Hieraus wird ersichtlich, dass bei KME der Kohlenstoffanteil stark zu Kohlenwasserstoffderivaten verschoben wird. Das Anteilsverhältnis von elementarem zu organischem Kohlenstoff schwankt stark mit dem Einsatz von Wasser (vgl. Kapitel 5.2.1 und 5.2.2) und ist entscheidend von den Verbrennungsbedingungen abhängig^[185]. Aus diesem Grund ist nicht nur, wie oft propagiert, die Größe der Partikel, sondern gerade die chemische Zusammensetzung entscheidend für eine Gefahrenbewertung^[208]. Ebenso wie für das Risikopotenzial ist die chemische Zusammensetzung und auch die Größe der Partikel wichtig für das Abbrandverhalten im DPF und für die Umsetzung im Oxi-Kat. Für eine Bewertung des Gefährdungspotenzials der Partikelphase wurden die Filterproben mit einem Ames Test untersucht, in dem eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass das Gefährdungspotenzial der Rußphase beim Einsatz von KME abnimmt. Diese Reduzierung liegt bei 31 - 53 %.

Die grundlegende Veränderung der Verbrennungseigenschaften durch den Einsatz von KME kann, richtig genutzt, deutliche Vorteile mit sich bringen: Ökonomische beim Verbrauch und ökologische bei der Reduzierung von Schadstoffemissionen. Ebenso kann die gesundheitsschädliche Wirkung der Emissionen gerade im innerstädtischen Verkehr herabgesetzt werden. Zu diesem Zweck ist jedoch, eine Anpassung des Einspritzkennfelds und ein bedarfsgerechter Einsatz der Wasserkomponente zwingend erforderlich.