

Mikroemulgierte Kraftstoffe mit Biokomponenten

Lada Bemert, Pascal Wulff, Sandra Engelskirchen, Reinhard Strey,
Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, 50939 Köln,
Deutschland
lada.bemert@uni-koeln.de

Kurzzusammenfassung

Aufgrund der Begrenztheit fossiler Ölvorräte wird von der Bundesregierung die Beimischung von Biokomponenten in die konventionellen Kraftstoffe befürwortet. Wie wir im letzten Jahr bereits berichtet haben, ziehen wir es vor, die biogenen Additive in Form von Tensiden und Gefrierpunktniedrigenden Komponenten zu Wasser-Diesel-Gemischen hinzuzufügen. Mit Hilfe dieser biogenen Additive formulieren wir thermodynamisch stabile Mikroemulsionskraftstoffe. Der Einfluss solcher Mikroemulsionen auf Basis von Diesel- und Biodiesel-Kraftstoffen auf den innermotorischen Verbrennungsprozess wurde in Abhängigkeit des variablen Wasseranteils verfolgt. Die Untersuchungen der Wasser-Diesel Mikroemulsionen wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Universität Karlsruhe (TH) an einem DaimlerChrysler OM 450 Einzylinder Forschungsmotor mit Common-Rail Einspritzung, 1827 cm³ Hubvolumen durchgeführt. Parameter wie AGR-Rate, Einspritzbeginn und Raildruck wurden variiert. Unter anderem konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Wassergehalt der Toleranzbereich des Ruß-NO_x-Trade-Offs erheblich breiter wird und die AGR-Rate signifikant erhöht werden kann. In einer weiteren Kooperation mit der FH Köln, gefördert von der RheinenergieStiftung Jugend/Beruf/Wissenschaft, konnten die aus den Untersuchungen von Wasser-Diesel-Mikroemulsionen gewonnenen Erkenntnisse auf Biodiesel übertragen werden. In den motorischen Tests an einem VW 72 KW TD Serienmotor mit Wasser-Biodiesel Mikroemulsionen konnte auch der Wirkungsgrad des Motors gesteigert und eine bis zu 10 %-ige CO₂-Einsparung erreicht werden.

Einleitung

Fossile Energieträger bilden heute die bedeutendste Grundlage unserer Energieversorgung. Für die Förderung müssen immer größere Anstrengungen unternommen werden. So wird beispielsweise in der tertiären Erdölförderung versucht, mit Hilfe von Tensiden verbliebene Reste aus scheinbar erschöpften Quellen, die jedoch in der Regel noch mehr als 50 % Rohöl enthalten, auszuwaschen.

Sicher ist, dass die Reserven an fossilen Energieträgern begrenzt sind und die natürliche Bildung von Erdöl und Kohle den heutigen Bedarf nicht decken kann. Je nach Prognose werden die Ressourcen in 30 bis spätestens 100 Jahren erschöpft sein [1]. Nach der von *Hubbert* in den 1950er Jahren entwickelten Peak-Oil-Theorie [2] durchläuft die Erdölfördermenge ein Maximum in Form einer Glockenkurve. Es wird angenommen, dass das Maximum dieser Förderkurve heute in etwa erreicht ist. Ein weiteres Problem fossiler Brennstoffe besteht in ihrer CO₂-Bilanz. Bei der Verbrennung wird unter anderem das Gas CO₂ freigesetzt. Dadurch erhöht sich die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre kontinuierlich. CO₂ gilt als „Klimagas“, da es die von der Erdoberfläche abgestrahlte Wärme reflektiert. Klimaforscher nehmen an, dass mit einer Erhöhung der CO₂-Konzentration eine Erwärmung des Klimas

einhergeht [3]. Als Alternative werden so genannte CO₂-neutrale Biobrennstoffe gehandelt. CO₂-neutral heißt, dass die Brennstoffe bei der Verbrennung nur so viel CO₂ freisetzen, wie sie im Wachstum aufgenommen haben. Biobrennstoffe werden aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. So lassen sich Biogase etwa durch Faulung von Biomasse gewinnen, flüssige Biobrennstoffe aus Ölen von Nutzpflanzen und feste aus Abfallhölzern. Es sind aber auch so genannte BTL Kraftstoffe (biomass to liquid) aus biologischen Abfällen durch eine Fischer-Tropsch-Synthese [4] zugänglich. Diese eignen sich hervorragend als klimaverträglicher Ersatz für konventionellen Diesel.

Ein generelles, bei der Verbrennung auftretendes, Problem ist die Entstehung von Schadstoffen. Die konventionelle dieselmotorische Verbrennung ist durch eine heterogene Flamme gekennzeichnet. Im inneren der Flamme liegen mittlere Temperaturen und niedrige Luftverhältnisse vor, was zur Bildung von polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Rußpartikel führt. Im stöchiometrischen und leicht mageren Bereich der Flamme werden verstärkt Stickoxide gebildet. Hohe Verbrennungstemperaturen begünstigen zwar einerseits den Abbrand von Rußpartikeln, führen aber andererseits zu einer Erhöhung der Stickoxidemissionen. Rein technisch lässt sich die Entstehung von Schadstoffen kaum vermeiden. Die Änderung der für die Verbrennung relevanten Parameter, wie Temperatur und Sauerstoffgehalt, führt zu einem Ruß-NO_x-Trade-Off. Dies bedeutet, dass eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur die Emission von Ruß reduziert, jedoch die Emission von Stickoxiden erhöht.

Eine Möglichkeit zur Reduktion der Schadstoffbildung ist der Einsatz von wasserhaltigen Treibstoffen [5-9]. In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Kraftstoffen, die sich aus einer wässrigen und einer öligen Phase zusammengesetzt sind, beispielsweise in Form von Wasser in Öl Emulsionen. Die erste Emulsion aus Wasser, Benzin und nichtionischen Tensiden wurde bereits 1979 von *Feuerman et al.* [5] formuliert und führte bei Verbrennung zu einer Reduktion umweltschädlicher Abgase. Den gleichen Effekt erzielten u.a. *Schwab et al.* [6, 7] mit Wasser-Diesel-Emulsionen. *Peter-Hoblyn et al.* [8] nutzte die Möglichkeit Additive in der Wasserphase zu lösen, die eine zusätzliche NO_x-senkende Wirkung haben sollten. So konnte bereits gezeigt werden, dass beim Einsatz von Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen sowohl der Ausstoß von Ruß, als auch der von Stickoxiden abnimmt [10]. Ein Hauptnachteil von Emulsionen liegt allerdings in ihrer thermodynamischen Instabilität. Durch Oswaldreifung und Koagulation kommt es zur Vergrößerung der Emulsion in eine wasserreiche und eine ölige Phase [11]. Eine Wasser-Kraftstoffemulsion erfüllt somit nicht die Anforderung der Langzeit- und Temperaturstabilität.

Mikroemulsionen hingegen bieten in Folge ihrer thermodynamischen Stabilität Langzeit- und, durch geschickte Wahl der einzelnen Komponenten, Temperaturbeständigkeit. Auch für Diesel konnte bereits gezeigt werden, dass Mikroemulsionen mit Wasser und Tensiden sowohl den Ruß- als auch den Stickoxid-Ausstoß reduzieren. Damit konnte der Ruß-Stickoxid-Trade-Off unter Verwendung eines temperaturinvarianten Mikroemulsionskraftstoffes durchbrochen werden [9]. Die ersten Wasser-Diesel-Mikroemulsionen wurden hinsichtlich der Effizienz (Minimierung des Tensidverbrauchs) und Temperaturstabilität optimiert [12].

Ein weiterer Vorteil von Mikroemulsionen gegenüber Emulsionen liegt in der geringen Grenzflächenspannung. So sinkt beispielsweise die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl in effizienten Mikroemulsionen von 50 mN/m um 5 Größenordnungen auf Werte von 10⁻⁴ mN/m [13]. Dies spielt bei der Herstellung eine entscheidende Rolle, während für die polydisperse mikroskalare Verteilung der inneren Phase in einer Emulsion ein hoher Energieaufwand erforderlich ist, bilden

sich die nanoskalar strukturierten Mikroemulsionen spontan. Nicht zuletzt kann der Verbrennungsprozess durch den frei wählbaren Wasseranteil in einer Mikroemulsion individuell optimiert werden.

Temperaturinvariante Mikroemulsionen

Eine Mikroemulsion ist eine thermodynamisch stabile, optisch isotrope, nanostrukturierte Mischung aus mindestens drei Komponenten. Eine der Komponenten zeichnet sich durch ihr hydrophiles (*gr.*: Wasser liebend) Verhalten aus, eine weitere weist hydrophobes (*gr.*: Wasser fürchtend) Verhalten auf. Die molekulare Struktur der amphiphilen (*gr.*: beides liebend) Komponente enthält hydrophile und lipophile Fraktionen und kann so als Lösungsvermittler zwischen hydrophilen und hydrophoben Komponenten auftreten. Je nach Molekülstruktur lassen sich Amphiphile in ionische und nichtionische Spezies unterscheiden. Dementsprechend lassen sich ionische und nichtionische Mikroemulsionen formulieren, die ein zueinander inverses Phasenverhalten zeigen [14]. Unter dem Begriff Phasenverhalten versteht man die temperatur- und konzentrationsabhängigen Phasenzustände, die in einer ternären Mischung (in diesem Fall Mikroemulsion) auftreten können. Dargestellt wird das temperatur- und konzentrationsabhängige Phasenverhalten einer ternären Mischung in der Form eines Phasenprismas mit dem Gibbsschen Phasendreieck, aufgespannt durch die Komponenten Wasser – Öl – Tensid, als Basis und der Temperatur als Ordinate. Betrachtet man einen senkrechten Schnitt durch das Phasenprisma (Abbildung 1) bei einem konstanten Wasser – Öl Verhältnis so zeigen die Phasengrenzen der ternären Mischungen als Funktion von Temperatur und Tensidkonzentration die Form eines Fisches.

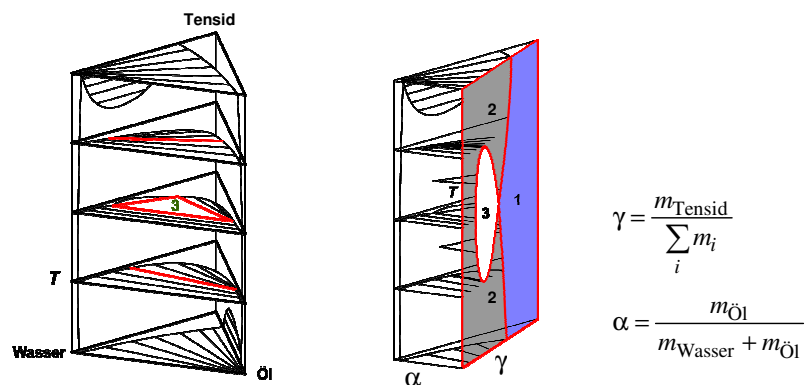


Abbildung 1: Schematische Darstellung des ternären Phasenprismas mit der Basis Wasser – Öl – Tensid und Temperatur als Ordinate. In der linken Abbildung sind die isothermen Schnitte mit Mischungslücken eingezeichnet. Abbildung rechts zeigt einen vertikalen Schnitt mit den temperatur- und konzentrationsabhängigen Phasengrenzen einer Mikroemulsion bei einem konstanten Wasser-Öl Verhältnis und steigenden Tensidkonzentration.

In einer nichtionischen Mikroemulsion bildet sich bei tiefen Temperaturen eine Öl-in-Wasser Mikroemulsion mit einer Ölexzessphase (2). Bei höheren Temperaturen

bildet sich hingegen eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion mit einer Wasserexzessphase ($\bar{2}$). Zwischen diesen beiden Phasenzuständen findet man bei mittleren Temperaturen bei geringen Tensidkonzentrationen ein Dreiphasengebiet bestehend aus einer bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsion mit je einer Öl- und Wasserexzessphase. Bei höheren Tensidkonzentrationen findet man hingegen eine einphasige Mikroemulsion. Der Punkt, an dem Drei- und Einphasengebiet aneinander stoßen, wird als X-Punkt bezeichnet. Er ist definiert durch die Phaseninversionstemperatur \tilde{T} und den Tensidmassenbruch $\tilde{\gamma}$, der die geringste Tensidkonzentration angibt, die nötig ist, um Wasser und Öl in eine einphasige Mikroemulsion zu überführen. Der X-Punkt ist somit ein Maß für die Effizienz einer Mikroemulsion.

In der ionischen Mikroemulsion ist, wie oben bereits erwähnt, das Phasenverhalten invers. Bei tiefen Temperaturen bildet sich eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion mit einer Wasserexzessphase ($\bar{2}$) und bei höheren Temperaturen eine Öl-in-Wasser Mikroemulsion mit einer Öl-exzessphase ($\underline{2}$). Dies wird in Abbildung 2 verdeutlicht. Kombiniert man ionische und nichtionische Tenside, kommt es bei einem bestimmten Massenverhältnis an ionischen Tensid in der ionisch/nichtionischen Tensidmischung, angegeben durch den Parameter δ , zu einer starken Aufweitung des Einphasengebiets (Abbildung 2, unten), man spricht dann von Temperaturinvarianz. Geht man von einem System mit nichtionischem Tensid aus und erhöht den ionischen Tensidanteil δ , so verschiebt sich die Phaseninversionstemperatur \tilde{T} zu höheren Werten, während man ausgehend von dem System mit ionischem Tensid bei abnehmendem δ eine Erniedrigung der Phaseninversionstemperatur \tilde{T} erhält. Beide Zweige nähern sich dann asymptotisch an das zu Temperaturinvarianz führende δ an.

Für den „Fischschnitt“ bedeutet dieses Verhalten folgendes. Geht man von einem nichtionischen Tensid aus und ersetzt es schrittweise durch ein ionisches, so werden die Phasengrenzen $\bar{2} - 1$ und $\underline{2} - 1$ immer steiler. An einem Maximum verlaufen die Phasengrenzen fast senkrecht. Es ist nur wenig mehr Tensid als $\tilde{\gamma}$ nötig, um eine über einen weiten Temperaturbereich einphasige Mikroemulsion zu bilden. Mit steigendem Gehalt an ionischem Tensid verengt sich das Einphasengebiet wieder.

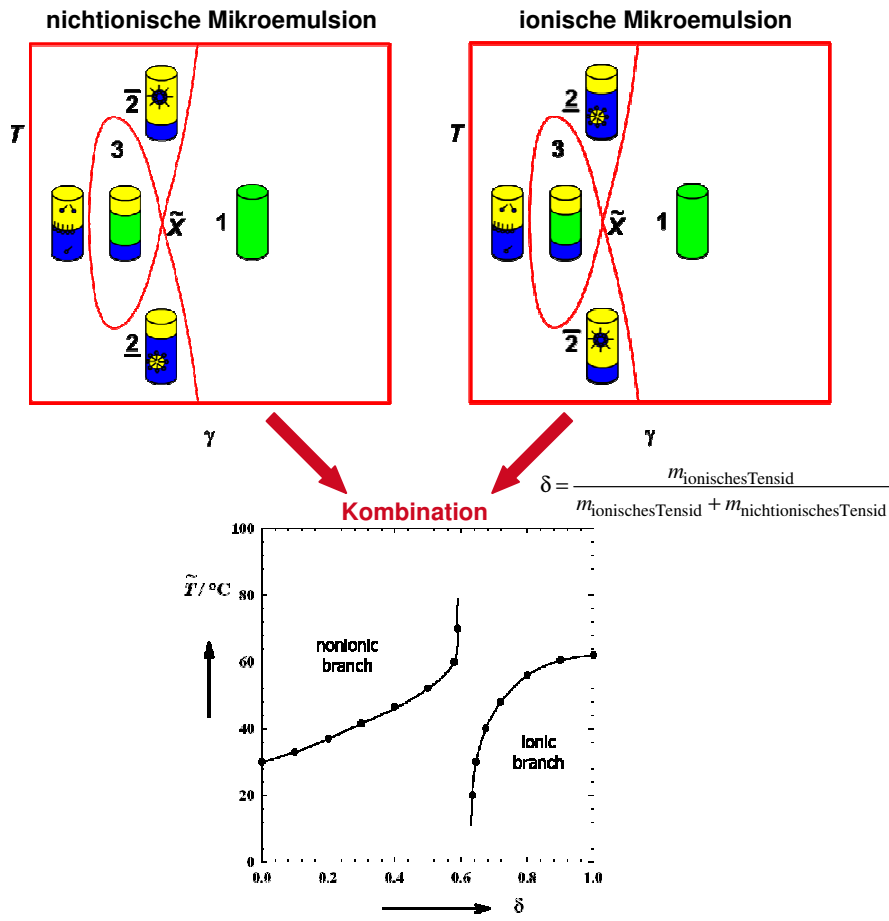


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Temperatur-Tensidkonzentrationschnitte durch das Phasenprisma bei einem konstanten Wasser-Öl Verhältnis mit nichtionischen und ionischen Tensiden und Reagenzgläsern mit beobachteten Phasentrennung im System. Diagramm unten zeigt die Lage der X-Punkte (für jedes Mikroemulsionssystem charakteristischer Punkt, an dem das Dreiphasengebiet an das Einphasengebiet stößt) in Abhängigkeit der Temperatur und der Zusammensetzung der Tensidkomponente.

Wasser-Diesel Mikroemulsionen

Auf Basis von Diesel und Biodiesel wurden temperaturinvariante Mikroemulsionen mit biogenen Komponenten formuliert. Als gefrierpunktniedrigende Komponente wurde in Wasser-Diesel-Mikroemulsionen Ethanol und in Wasser-Biodiesel-Mikroemulsionen Glycerin eingesetzt.

Die Phasengrenzen der Systeme H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – biogene ionische/nichtionische Tenside verlaufen annähernd parallel (Abbildung 3) mit einer Verschiebung auf der γ -Achse, die der Differenz der Tensidmenge entspricht, die für das Solubilisieren der höheren Wasser- und Ethanol-Anteile notwendig ist. Das System zeigt unabhängig vom α -Wert (Massenverhältnis von Diesel in der Mischung aus Wasser und Diesel) eine exzellente Aufweitung des Einphasengebiets, die bis in den negativen Temperaturbereich reicht und eine ausgeprägte Steilheit der Phasengrenzen.

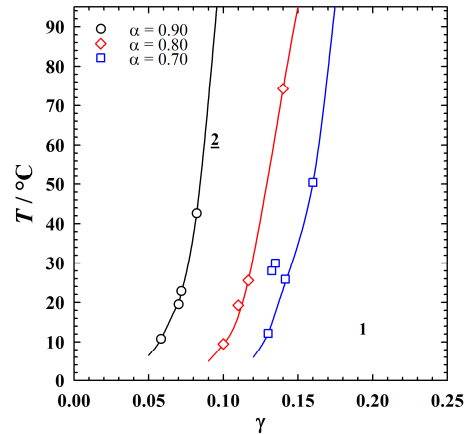


Abbildung 3: Phasendiagramme der Systeme: H₂O/Ethanol – Diesel (Aral) – biogene ionische/nichtionische Tenside mit $\alpha = 0.90$ (Kreise)/0.80(Rauten)/0.70(Quadrate). α gibt das Massenverhältnis der öligen Komponente (Diesel) im Gemisch aus öligen und wässrigen (Wasser plus Ethanol) Komponenten und entspricht einem Gewichtsprozentanteil des Wassers in den Mikroemulsionen von 5.4Gew.%H₂O/10.8 Gew.%H₂O/15.8 Gew.% H₂O.

Die motorischen Untersuchungen der Wasser-Diesel-Mikroemulsionen mit biogenen Komponenten wurden im Institut für Kolbmaschinen der Universität Karlsruhe (TH) an einem 1-Zylinder Dieselmotor, Hubvolumen: 1827 cm³, Verdichtungsverhältnis: 17.6:1, max. Drehzahl: 2000 1/min, max. Drehmoment: ~ 300 Nm, Einspritzsystem: Common-Rail, max. 1800 bar, durchgeführt [15]. Im Einzelnen wurde der Einfluss der Variation der innermotorischen Parameter auf die Schadstoffemissionen im Betrieb mit Diesel-Kraftstoff und Wasser-Diesel-Mikroemulsionen untersucht.

Variation der Abgasrückführrate (AGR-Rate)

Über die Abgasrückführung kann ein Teil des Abgases in den Brennraum eingeleitet werden, wodurch die Gasmasse erhöht und die Verbrennungstemperatur reduziert wird. Mit dieser Technik lässt sich die Bildung des thermischen oder *Zeldovich* NO absenken. Die Abgasrückführrate wurde bis zu 40% gesteigert, wobei die Emissionen des Rußes, der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids im Dieselmotorbetrieb zunehmen. Kombiniert man Mikroemulsionsbetrieb mit Abgasrückführung, wird mit steigendem Wassergehalt des Mikroemulsionskraftstoffs der Toleranzbereich des Ruß-NO_x-Trade-Off erheblich

breiter und die AGR-Rate kann signifikant erhöht werden. In Abbildung 4 sind die Ruß- und NO_x -Emissionen im Diesel- und Mikroemulsionsbetrieb in Abhängigkeit der AGR-Rate aufgetragen. Mit der Mikroemulsion mit 15.8 Gew.% Wasser lässt sich die AGR-Rate bis zu 35% erhöhen ohne nennenswerte Steigerung des Ruß- und NO_x -Ausstoßes.

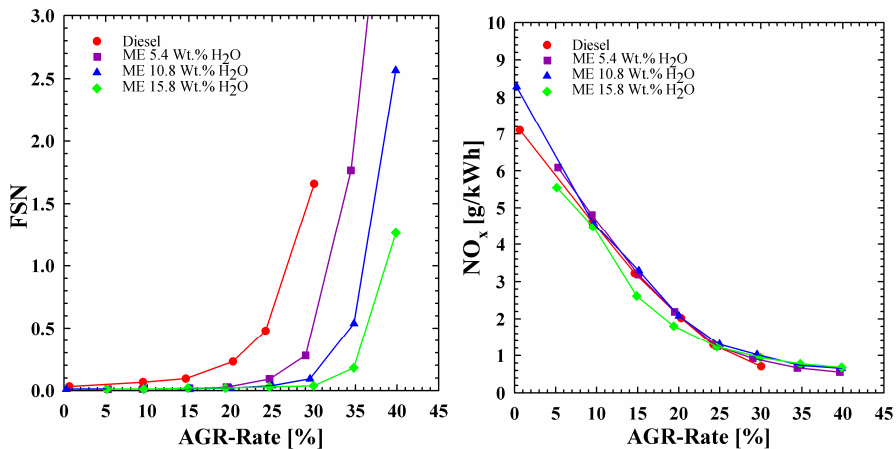


Abbildung 4: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5.4 Gew.% H₂O → ME 10.8 Gew.% H₂O → ME 15.8 Gew.% H₂O) auf die Ruß-(links, gemessen als FSN) und NO_x - (rechts, spezifische Emission, feuchtekorrigiert) Emissionen bei der Variation der AGR-Rate. 1-Zylinder Dieselmotor, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, $p_{inj} = 120$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung.

Einspritzdruckvariation

Als nächstes wurde der Einfluss des Einspritzdruckes auf das Emissionsverhalten des Motors im Diesel- und Mikroemulsionsbetrieb untersucht. Die Erhöhung des Einspritzdruckes beeinflusst die Penetrationslänge des Einspritzstrahls, es wird eine höhere Eindringtiefe erreicht und somit eine bessere Ausnutzung des Luftvolumens im Brennraum. Die Variation des Einspritzdruckes wurde bei einer Drehzahl von 1175 min⁻¹ und einem indiziertem Mitteldruck von $p_i = 0.8$ MPa untersucht.

Abbildung 5 zeigt die Emissionen des Rußes und der Stickoxide bei einem indiziertem Mitteldruck von $p_i = 0.8$ MPa in Abhängigkeit des Einspritzdruckes. Die Dieselkennlinie der Ruß-Emissionen zeigt den erwarteten Verlauf, die FSN-Zahl wird kleiner mit steigendem Raildruck. Die Stickoxidemissionen steigen mit steigendem Raildruck, was auf eine bessere Verbrennung und höhere Verbrennungstemperaturen hindeutet. Im Mikroemulsionsbetrieb lässt sich die Abhängigkeit vom steigenden Raildruck verfolgen, jedoch betragen die Ruß-Emissionen bei niedrigem Einspritzdruck mit 10.8 Gew.% Wasser im Mikroemulsionskraftstoff nur noch 17% der Emissionen des Diesels. Die Ruß-Kennlinie der Mikroemulsion mit 10.8 Gew.% Wasser liegt unter der mit höherem Wasseranteil von 15.8 Gew.%. Ein geringerer Wasseranteil bringt in diesem Betriebspunkt bessere Absenkung der Rußemissionen. Auch Stickoxidemissionen

wurden mit Mikroemulsionskraftstoff signifikant gemindert. Bei höherem Einspritzdruck ist die Absenkung höher als bei kleineren Einspritzdrücken.

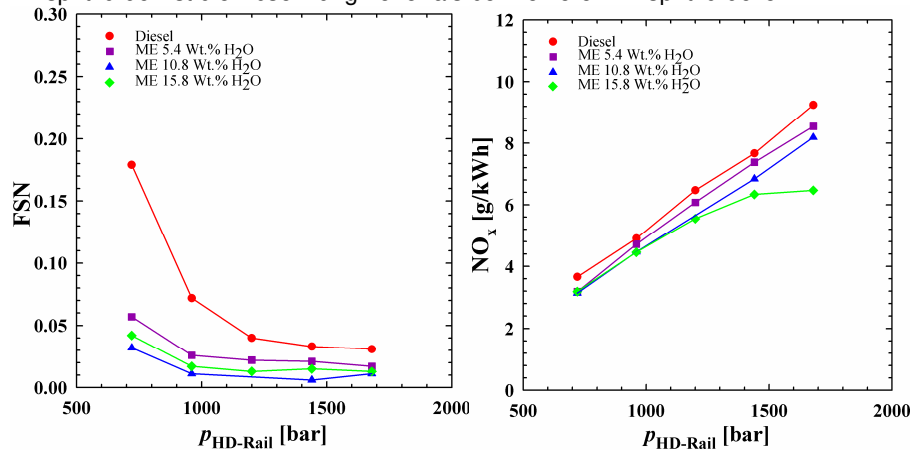


Abbildung 5: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) \rightarrow ME 5,4 Gew.% H_2O \rightarrow ME 10,8 Gew.% H_2O \rightarrow ME 15,8 Gew.% H_2O) auf die Ruß-(links, gemessen als FSN) und NO_x -(rechts, spezifische Emission, feuchtekorrigiert) Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_i = 0,8 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Einspritzbeginnvariation

Wie man den Diagrammen in Abbildung 6 entnehmen kann, zeigt die Dieselkennlinie eine Absenkung der Ruß-Emissionen bei vorverlegtem Einspritzbeginn und eine entsprechende Erhöhung der NO_x -Emissionen aufgrund der verbesserten Gemischbildung und homogeneren Verbrennung bei höheren Verbrennungstemperaturen. Im Mikroemulsionsbetrieb lassen sich die Ruß-Emissionen bei jedem Einspritzbeginnzeitpunkt deutlich, mit höheren Wasseranteilen sogar bis auf die Nachweisgrenze, reduzieren. Die Stickoxidemissionen liegen im Bereich der mit Dieselmotoren erreichten Werte. Die Gesamtbilanz zeigt eine Minderung des Ruß- NO_x -Trade-Offs. Eine ausführliche Analyse und Interpretation der Ergebnisse ist bei Eckert [15] zu finden.

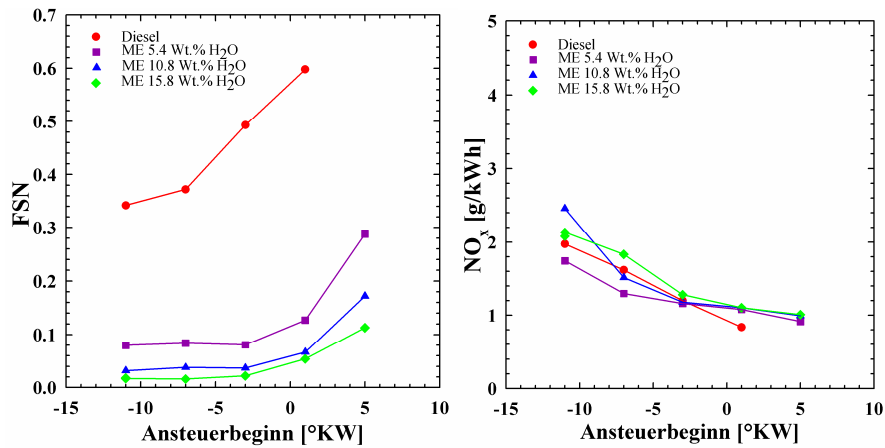


Abbildung 6: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) → ME 5,4 Gew.% H₂O → ME 10,8 Gew.% H₂O → ME 15,8 Gew.% H₂O) auf die Ruß-(links, gemessen als FSN) und NO_x-(rechts, spezifische Emission, feuchtekorrigiert) Emissionen bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_c = 0,8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung, AGR-Rate 25%.

Wasser-Biodiesel-Mikroemulsionen

Im Rahmen einer von der RheinenergieStiftung Jugend/Beruf/Wissenschaft geförderten Kooperation der Fachhochschule Köln mit der Universität zu Köln konnten die Erkenntnisse aus der Arbeit mit Wasser-Diesel-Mikroemulsionen bereits auf Biodiesel übertragen werden. Bei der Formulierung von Wasser-Biodiesel-Mikroemulsionen wurden biogene Tenside verwendet, die in ihrer molekularen Zusammensetzung dem Rapssäuremethylester ähneln. Die Wahl der gefrierpunktniedrigenden Komponente fiel auf Glycerin, das bei der Herstellung von Rapssäuremethylester als Nebenprodukt anfällt. Somit ist die Nachhaltigkeit der neuen Kraftstoffgeneration gewährleistet. Abbildung 7 zeigt an einem Beispiel das Phasendiagramm des Systems Wasser/Glycerin – Biodiesel – ionisch/nichtionische Tensidmischung mit einem Wassergehalt von 20 Gew.% bei einem Tensidanteil von ca. 30 Gew.%.

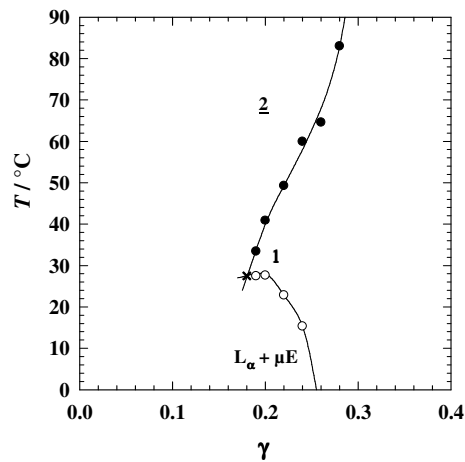


Abbildung 7: Phasendiagramm des Systems Wasser/Glycerin – Biodiesel – ionisch/nichtionische Tensidmischung mit einem Wassergehalt von 20 Gew.%. Bei einem Tensidanteil von 30 Gew.% kann die Mischung als Temperaturinvariant betrachtet werden.

Die motorischen Untersuchungen wurden an der Fachhochschule Köln unter der Anleitung von *Prof. Jordan* durchgeführt [16]. Der Wassergehalt der Mikroemulsionskraftstoffe wurde auf 10 Gew.%, 15 Gew.% sowie 20 Gew.% eingestellt. Als Referenz wurden Diesel und Biodiesel eingesetzt. Bei dem Motor handelt es sich um einen serienmäßigen, stationär aufgebauten vier Zylinder Reihendieselmotor der Firma Volkswagen mit Turboaufladung und Pumpe-Düse-Direkteinspritzung. Aus einem Hubraum von 1896 cm³ entwickelt er mit 72 kW maximal ein Drehmoment von 240 Nm bei einer Drehzahl von 4000 min⁻¹. Zur Simulation von Lasten absorbiert eine regelbare Wirbelstrom-Leistungsbremse der Firma Zöllner mit einer Leistungsaufnahme von maximal 160 kW und einer maximalen Drehzahl von 10000 min⁻¹ die Leistung des Motors.

Im Betrieb mit Biodiesel werden die Rußemissionen im Vergleich zum Dieselkraftstoff signifikant abgesenkt (Abbildung 8, links). Dieser Effekt wird durch einen höheren Sauerstoffanteil im Biodiesel erklärt [17]. Mit Mikroemulsionskraftstoffen sinken die Rußemissionen mit steigendem Wassergehalt. Bei der 20 Gew.-%-igen Mikroemulsion fällt der Wert sogar unter die Nachweisgrenze. Die im Biodieselmotor erhöhten Emissionen der Stickoxide [18] können bei geringeren Verbrennungstemperaturen mit mikroemulgierten Kraftstoffen eindeutig reduziert werden (Abbildung 8, rechts).

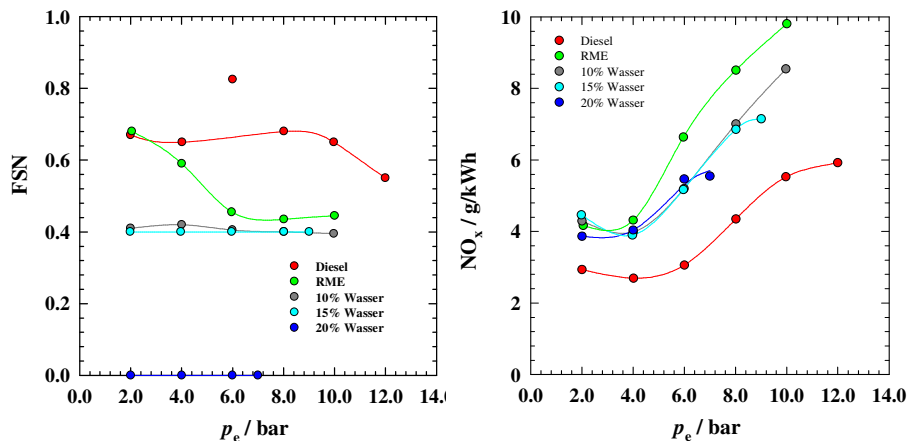


Abbildung 8: Die Ruß- und NO_x -Emissionen in Abhängigkeit vom effektiven Mitteldruck. Mit hohem Wasseranteil fällt die über die Filter Smoke Number bestimmte Rußmenge unter die Nachweißgrenze dieses Verfahrens. Beim Biodiesel ist ein Anstieg des NO_x -Ausstoßes gegen den Diesel zu verzeichnen. Zunehmende Wasseranteile können den Ausstoß jedoch wieder reduzieren.

Die in Abbildung 9: gezeigten leistungsabhängigen Wirkungsgrade weisen für alle Kraftstoffe eine Zunahme mit dem effektiven Mitteldruck auf. Vom Diesel zum Biodiesel zeigt sich eine Absenkung in allen Lastpunkten. Dies lässt sich durch den geringeren Heizwert des Biodiesels im Vergleich zum Diesel erklären. Die Wirkungsgradkurve der Mikroemulsion mit einem Wassergehalt von 10 Gew.% beginnt bei niedrigen Lasten auf dem Niveau des Biodiesels. Sie steigt dann aber deutlich stärker als die des Biodiesels und erreicht sogar den Wirkungsgrad vom Diesel. Der Wirkungsgrad des Mikroemulsionskraftstoffs mit höheren Wasseranteilen von 15 und 20 Gew.% liegt geringfügig unter der Kennlinie der 10 Gew.%-igen Mikroemulsion und erreicht bei einem Mitteldruck von etwa 8 bar das Niveau der 10 Gew.%-igen Mikroemulsion. Es wird deutlich, dass Wasseranteile zwischen 10 und 20 Gew.% zumindest bei hohen Lasten zu einer eindeutigen Leistungssteigerung im Vergleich zum Biodiesel führen. Der in Abbildung 9 dargestellte leistungsabhängige spezifische Kraftstoffverbrauch des Diesels liegt, da er sich nur auf die Gesamtmasse und nicht auf die Zusammensetzung des Treibstoffs bezieht, deutlich unter dem des Biodiesels. Nicht berücksichtigt wird, dass Biodiesel durch die Methyl estergruppe bereits pro Molekül ein äquivalent CO_2 enthält und deshalb der Heizwert geringer ausfällt. Mit steigendem Wassergehalt nimmt der spezifische Kraftstoffverbrauch zu. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Wasser selbst nicht verbrennt und deshalb nicht zur Verbrennungsenergie beitragen kann. Betrachtet man nur den tatsächlichen Biodieselvebrauch, so liegt der Verbrauch bei den Mikroemulsionen mit 10 Gew.% und 15 Gew.% Wasser für hohe Lasten sogar unterhalb dem des reinen Biodiesels. Mit 20 Gew.% Wasser im Kraftstoff wird wieder eine leichte Erhöhung des Verbrauchs im Gegensatz zur 15 Gew.%-igen Mikroemulsion bei kleinen Lasten beobachtet, die aber ab einem effektiven Mitteldruck von etwa 4 bar wieder abklingt und das Niveau der anderen

Mikroemulsionskraftstoffe erreicht. Offenbar liegt der optimale Wasseranteil bezogen auf den Verbrauch zwischen 10 Gew.% und 15 Gew.%.

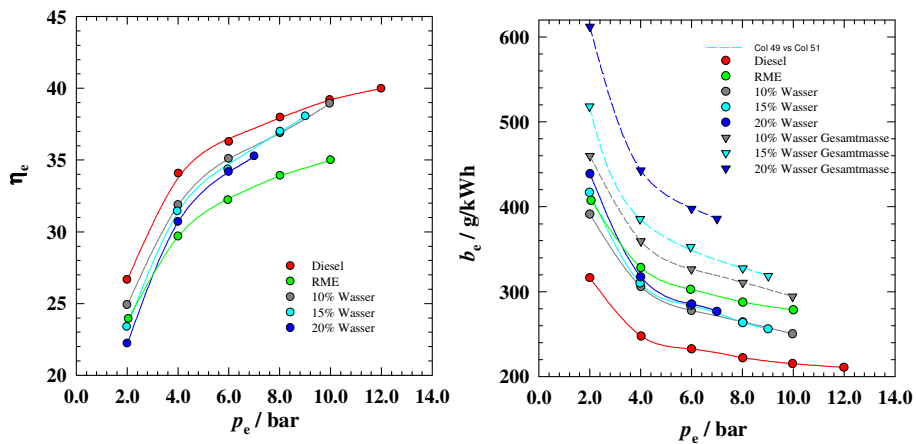


Abbildung 9: Effektiver Wirkungsgrad (links) und spezifischer Kraftstoffverbrauch (rechts) in Abhängigkeit vom effektiven Mitteldruck gemessen bei 2000 Umdrehungen pro Minute. Im Vergleich mit dem gemessenen Diesel liegt der Wirkungsgrad des Biodiesels etwas niedriger. Mit größeren Wasseranteilen in den Biodiesel-Mikroemulsionen jedoch nimmt der Wirkungsgrad im Vergleich zum Biodiesel zu und erreicht bei hohen Lasten sogar annähernd das Niveau des Diesels. Die verbrauchte Kraftstoffmasse pro Leistungseinheit nimmt mit steigendem Wassergehalt zu. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Anteil des Wassers in der Mikroemulsion mit in die Gesamtmasse eingerechnet wird. Zieht man den Wasseranteil ab, so liegt der Verbrauch niedriger als der des wasserfreien Kraftstoffs.

Die spezifische Emission von Kohlendioxid (Abbildung 10) bestätigt die Verbrauchseinsparung des Kraftstoffs durch die Zugabe von Wasser. Der CO_2 -Ausstoß sinkt um bis zu 10 %. CO_2 -Einsparung ist das zentrale Ziel im Klimaschutz und mit Hilfe von Mikroemulsionskraftstoffen kann sie weiter vorangetrieben werden.

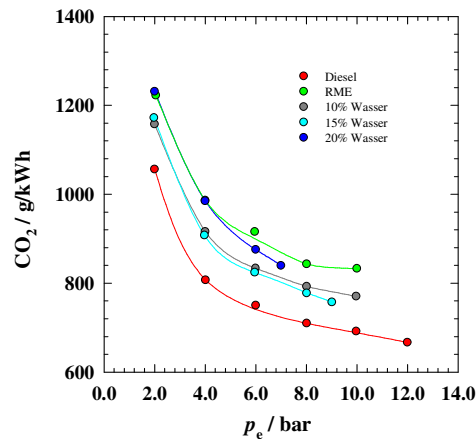


Abbildung 10: Spezifische Kohlendioxidemission in Abhängigkeit vom Mitteldruck. Die CO₂-Emission ist in erster Näherung dem Kohlenstoffanteil des Kraftstoffes proportional, da Nebenprodukte wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe nur in Spuren auftreten.

Zusammenfassung und Ausblick

Formulierung von Wasser-Kraftstoff-Mikroemulsionen auf Basis von Diesel und Biodiesel mit biogenen Tensiden und gefrierpunktniedrigenden Komponenten gelang unter Beibehaltung der Temperaturinvarianz (0 °C bis 100 °C) und Effizienz (ca. 10 Gew.% Tensidmasse), die als wichtige Kriterien für mikroemulgierte Kraftstoffe aufgefasst werden.

In den motorischen Tests wurde in allen Fällen eine Reduktion der Ruß-Emissionen und betriebspunktabhängig anderer Schadstoffe wie Stickoxide, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid festgestellt. Der Einfluss der innermotorischen Parameter auf den Mikroemulsionsbetrieb ergab einen breiteren Toleranzbereich des Ruß-NO_x-Trade-Offs bei der Erhöhung der AGR-Rate, des Einspritzdruckes und der Vorverlagerung des Einspritzbeginns mit steigenden Wasseranteilen.

Im motorischen Einsatz der Biodiesel-Mikroemulsionen zeigte sich eine generelle Verbesserung des Emissionsverhaltens gegenüber reinem Biodiesel. Der Ausstoß von Stickoxiden und Ruß sank. Als weiterer positiver Effekt zeigte sich aufgrund des niedrigen, den Tensiden ähnlichen, Heizwertes des Biodiesels eine signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades, die bei Wasser-Diesel-Mikroemulsionen so nicht beobachtet werden konnte. Dies schlägt sich auch in einer Verbrauchssenkung und einer Reduktion der CO₂-Emission nieder.

Bereits in auf Dieselkraftstoff abgestimmten Verbrennungsmotoren erreichen Mikroemulsionskraftstoffe drastische Verbesserungen des Emissionsverhaltens bei einer gleichzeitigen Steigerung des Wirkungsgrades. Eine Einstellung des Motors auf Mikroemulsionskraftstoffe eröffnet ein weites Optimierungspotential. Des Weiteren sind Grundlagenuntersuchungen von Mikroemulsionskraftstoffen geplant, in denen ein betriebspunktabhängiger Wasseranteil ermittelt werden soll, bei dem sowohl die Emissionen als auch Verbrauchswerte minimiert werden.

Referenzen

1. *Erdöl Situationsbeschreibung*, 2005, Bundesumweltamt.
2. Hubbert, *Drilling and Production Practice: Nuclear Energy and the Fossil Fuels*, 1956, American Petroleum Institute: New York.
3. Lif, A., *A Microemulsion Fuel Containing a Hydrocarbon Fraction, Ethanol, Water and an Additive Comprising a Nitrogen-Containing Surfactant and an Alcohol*. 2004, MXPA03005242.
4. Zwart, R.W.R., H. Boerrigter, and A. van der Drift, *The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to Fischer-Tropsch products*. *Energy & Fuels*, 2006. **20**(5): p. 2192-2197.
5. Feuerman. 1979.
6. Schwab, A.W., R.S. Fattore, and E.H. Pryde, *Diesel Fuel Aqueous Ethanol Micro-Emulsions*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1982. **3**(1): p. 45-60.
7. Schwab, S.D., *Emulsion diesel fuel composition with reduced emissions*. 1997.
8. Peter-Hoblyn, J.D., J.M. Valentine, and T.J. Tarabulski, *System for fueling and feeding chemicals to internal combustion engines for NOx reduction*. 1998.
9. A. Nawrath, T.S., R. Strey, *Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff*. 2003.
10. Velji, A., et al., *Dieselmotoren erfüllen mit Wassereinspritzung zukünftige NOx- und Rußwerte*. *MTZ Motortechnische Zeitschrift*, 1996. **57**.
11. Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie*. 2002, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag. 989.
12. L. Bemert, R.S. *Herausforderung - Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren: Diesel-Mikroemulsionen als alternativer Kraftstoff*. in *FAD*. 2007. Dresden.
13. Kahlweit, M., et al., *Properties of the 3-Phase Bodies in H₂O-Oil-Nonionic Amphiphile Mixtures*. *Langmuir*, 1988. **4**(4): p. 785-790.
14. Strey, R., *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*, 1992, Georg-August-Universität: Göttingen.
15. Eckert, P., *Dissertation: Numerical and Experimental Investigation of Water Introduction into DI Diesel Engine Combustion*, 2008: Karlsruhe. p. 134.
16. B. Krause, M.R., *Untersuchung des Einflusses verschiedener Mikroemulsionen, bestehend aus Wasser und Rapsöl-Methyl-Ester, auf Wirkungsgrad, Schadstoffemissionen und Rußemission an einem Pumpe-Düse Prüfstandsmotor*, Februar 2008, Fachhochschule Köln.
17. Graboski, M.S. and R.L. McCormick, *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998. **24**(2): p. 125-164.
18. Cheng, A.S., A. Upatnieks, and C.J. Mueller, *Investigation of the Impact of Biodiesel Fuelling on NOx Emissions Using an Optical DI Diesel Engine*. *Int. J. Engine Res.*, 2006. **7**(4): p. 297-347.