

(19)



(11)

EP 2 253 692 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

24.11.2010 Patentblatt 2010/47

(51) Int Cl.:

C10L 1/32 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09160646.7**

(22) Anmeldetag: **19.05.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**

(71) Anmelder: **Universität zu Köln**

50923 Köln (DE)

(72) Erfinder:

- **Stery, Reinhard, Prof. Dr.**
41540 Dormagen (DE)
- **Sottmann, Thomas, Dr.**
50823 Köln (DE)

• **Nawrath, Axel**

50259 Pulheim (DE)

• **Rottländer, Klaus**

50825 Köln (DE)

• **Bemert, Lada**

50679 Köln (DE)

• **Engelskirchen, Sandra, Dr.**

53919 Weilerswist (DE)

(74) Vertreter: **von Kreisler Selting Werner**

Deichmannhaus am Dom

Bahnhofsvorplatz 1

50667 Köln (DE)

(54) **Biohydrofuel-Zusammensetzungen**

(57) Die Erfindung betrifft bikontinuierliche einphasige Mikroemulsionen mit einer speziellen Tensidzusammensetzung, die als Kraftstoffe einsetzbar sind und dabei eine Verbrennung mit bislang unerreichter Schad-

stoffarmut und Effizienz erlauben. Weiterhin werden Tensidkonzentrate zur Herstellung solcher Mikroemulsionen zur Verfügung gestellt.

EP 2 253 692 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft bikontinuierliche einphasige Mikroemulsionen mit einer speziellen Tensidzusammensetzung, die als Kraftstoffe einsetzbar sind und dabei eine Verbrennung mit bislang unerreichter Schadstoffarmut und Effizienz erlauben. Weiterhin werden Tensidkonzentrate zur Herstellung solcher Mikroemulsionen zur Verfügung gestellt.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Für die umsichtige und rationelle Verwendung von natürlichen Ressourcen, Verringerung der Abhängigkeit vom Erdöl, Einsparung der verkehrsbedingten CO₂-Emissionen und der Einhaltung des Kyoto-Protokolls fordert die Europäische Union in der Richtlinie 2003/30/EG vom 8. Mai 2003 die Verwendung von Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor (Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor, Amtsblatt der Europäischen Union, 8. Mai 2003, L 123/42). Zur Umsetzung dieser Richtlinien wurde am 18. Dezember 2006 vom Bundestag das Biokraftstoffquotengesetz beschlossen (Bundestag, Biokraftstoffquotengesetz, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 2006, Teil I, Nr. 62), in dem der Mindestanteil von Biokraftstoff an der Gesamtmenge Otto- und Dieselmotorkraftstoffs, die in den Verkehr gebracht wird, festgelegt wird. Ab dem Jahr 2015 wird diese Quote 8,0 Prozent, bezogen auf Energiegehalt, betragen. Allerdings kann durch den Einsatz des Biokraftstoffs das Problem der Schadstoffemissionen wie z. B.: Ruß und Stickoxide der Dieselmotoren nicht gelöst werden.

[0003] Eine Möglichkeit zur gleichzeitigen Verbesserung der Verbrennungseffizienz und der Schadstoffemissionen ist die Verwendung von speziellen Kraftstoffen, insbesondere von Kraftstoffen, die aus einer Mischung einer wässrigen und einer nicht-wässrigen Phase bestehen, also beispielsweise Wasser in Öl (W/O) Emulsionen oder in den im Weiteren beschriebenen Mikroemulsionen. Solche Kraftstoffe erlauben einen effizienten Verbrennungsprozess trotz vergleichsweise niedriger Verbrennungstemperaturen, die durch die Verdampfung des Wassers aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie hervorgerufen werden.

[0004] In diesen besonderen Kraftstoffen kommt der Wasserzugabe eine positive Wirkung auf die Verbrennung zu. Durch die Absenkung der Verbrennungstemperatur wird der Wärmeverlust durch die Motorwände vermindert, was eine positive Auswirkung auf den Wirkungsgrad des Motors zur Folge hat. Im Betrieb mit Mikroemulsionen ist eine messbare Erhöhung des Wirkungsgrades zu verzeichnen. Die Verringerung der Temperatur im Verbrennungsraum, erlaubt eine Reduzierung des NO_x-Ausstoßes. Die Zugabe des Wassers und eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Kraftstoff durch den in den Tensiden, Alkoholen und anderen sauerstoffhaltigen Komponenten enthaltenen Sauerstoff führen zur massiven Reduktion des Rußes. Abhängig von dem Betriebszustand des Motors und des Wasseranteils im Kraftstoff werden die CO und HC und PM ("particulate mater") Emissionen in den Abgasen reduziert.

[0005] Der Einsatz von Emulsionen aus Öl und Wasser in verschiedenen Verbrennungsprozessen ist bereits vielfach erprobt worden. Hauptnachteil von derartigen Emulsionen ist ihre thermodynamische Instabilität, überdies ist ihr Wasseranteil nicht variabel und nur sehr klein.

[0006] Bekannt sind Formulierungen, die als kinetisch stabilisierte Mikroemulsionen beschrieben werden. Auch der Einsatz von thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen wurde bereits beschrieben. Bei diesen handelt es sich um nicht optimale Mikroemulsionen (W/O) aus im Treibstoff vorliegenden, wassergeschwollenen Mizellen. Es handelt sich also um Mikroemulsionen mit genau einer kontinuierlichen Phase. Daher ist der Wasseranteil in den bisher bekannten Treibstoff-Mikroemulsionen eher klein und beträgt oft nicht mehr als 20%. Mikroemulsionen mit höheren Wasseranteilen weisen häufig hohe Emulgatorenanteile auf. Ferner beinhalten viele Formulierungen große Anteile (bis zu 20%) an Alkoholen.

[0007] Betrachtet man die Zusammensetzung der bekannten Waterfuel-Mischungen genauer, so handelt es sich häufig nicht um Waterfuel-Emulsionen mit Alkohol- sondern nur um Alkoholfuel-Emulsionen mit kleinen Wasserzusätzen. Oft entsteht durch die hohe Fugazität des Ethanol das zusätzliche Problem, dass Ethanol, aber auch andere leicht flüchtigere Substanzen vermehrt aus der Mischung in die Gasphase getrieben werden. Außerdem fehlt zur Verbrennungsoptimierung die Technik, den Wasseranteil der Mischung beliebig einzustellen.

[0008] US 4,744,796 beschreibt Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen mit Diesel, Benzin, Heizöl und Kerosin als Ölkomponekte, welche bei hoher Salztoleranz über einen breiten Temperaturbereich maximal von -10°C bis +70°C stabil einphasig und klar sind. Der Anteil der wässrigen Komponente aus Wasser und/oder Methanol beträgt 3 bis 40%. Als Cotensid wird tert-Butylalkohol (TBA, 1-20%, mit Methanol bis zu 30%) zu einem oder mehreren kationischen, anionischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden (2-20%) hinzugefügt. Als amphotere Tenside werden Betaine mit verschiedenen C-Kettenlängen (11-17) und als nichtionische Tenside ethoxylierte Alkohole (C₁₂E₉), Alkylphenole und Carboxylate eingesetzt. Quaternäre Ammoniumsalze werden als kationische und Fettsäuren als anionische Tenside verwendet. Bei diesen Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen handelt es sich um für diesen Zweck nicht optimale, nicht bikontinuierliche O/W-Mikroemulsionen. US 4,158,551 beschreibt eine Emulsion aus Benzin, Wasser und nichtionischen Tensiden, um bei der Verbrennung umweltschädliche Abgase zu minimieren. Die Mischung beinhaltet bis zu 22%

Wasser und wird durch 1-3,5% Tenside stabilisiert. Es handelt sich bei den Tensiden im Wesentlichen um ethoxylierte Alkylphenole mit 1,5-30 mol Ethylenoxid pro mol Nonylphenol. Eine solche Emulsion ist allerdings thermodynamisch instabil. US 6,302,929 beschreibt wasserreiche Treibstoffe, welche im Gegensatz zu den meisten anderen bekannten Emulsionen auf zweiphasigen wasserkontinuierlichen (O/W) - Emulsionssystemen beruhen. Diese Treibstoffe bieten gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen den Vorteil, dass sie außerhalb der Verbrennungskammer nicht entzündlich sind. In den beschriebenen Mischungen können 20 - 80% Wasser emulgiert werden. Im Weiteren enthalten die Emulsionen 2-20% Alkohole, kleine Mengen (0,3-1%) nichtionischer Tenside (C_iE_j , Alkylglucoside, Igepal CO-630), sowie geringfügige Anteile Polyorganosiloxane. Bei der Kraftstoffkomponente handelt es sich um Benzin, Kerosin, Diesel, synthetische und biologische Treibstoffe, welche effektiver als die reinen Kohlenwasserstoffe verbrannt werden können. Der hohe Wasseranteil senkt die Verbrennungstemperatur so stark ab, dass die Emission von Schadstoffen reduziert wird (CO: -50%). Die beschriebene Präparation der Mischungen ist jedoch schwierig durchzuführen und die Verbrennungszusammensetzung dürfte in der Anwendung erheblich variieren. In der Praxis müssen zudem die Motoren für zweiphasige Gemische stärker modifiziert werden ("rotary engines") als für einphasige Gemische.

[0009] EP 0475620 beschreibt temperaturunempfindliche Diesel-, Benzin- und Kerosin-Mikroemulsionen und deren schadstoffarme Verbrennung. Dabei beinhalten die Mischungen bis zu 30% Wasser, wobei dieses teilweise oder ganz durch Methanol, Ethanol oder Propanol ersetzt werden kann. Neben einer Vielzahl von Additiven (beispielsweise Ammoniumnitrite, -nitrate, und -halogenate sowie Halogensäuren und organische Verbindungen) zur Verbesserung der Verbrennungsparameter wird eine umfangreiche Auswahl an Emulgatorsystemen beschrieben, die als Kombinationen aus mindestens zwei verschiedenen Tensiden eingesetzt werden. So werden neben zahlreichen ionischen Tensiden (C_8 - C_{30} -Ketten mit und ohne Verzweigung/Ring) mit verschiedenen Kopfgruppen (u. a. Alkalimetalle, $-SO_3H$, $-NH_3$ sowie alkyliertes, alkanoyliertes, ethoxyliertes oder sulfoniertes Ammonium) auch eine Reihe von nichtionischen Tensiden (beispielsweise C_iE_j , Igepale, ethoxylierte Alkylphenole) verwendet. Dabei wird nicht nach ionischen und nichtionischen, sondern nach hydrophilen und lipophilen Tensiden unterschieden (Phasenzustand 2 bzw. $\bar{2}$ bei $T = 20^\circ C$, $\Phi = \alpha = 0,5$ und $\gamma = 0,02$). Daneben wird ein breites Spektrum an Cotensiden (mittelkettige Alkohole, Glykolether und Ether) eingesetzt. Beschrieben werden einphasige, durchsichtige Mikroemulsionen, wobei keine Aussage über die Strukturierung der Mikroemulsionen getroffen wird. Der beschriebene Herstellungsprozess der einphasigen Mikroemulsionen ist teilweise sehr aufwendig mit mehreren Heiz- und Kühl-Vorgängen verbunden. Die aufgeführten Mischungen mit einem niedrigen Wasser/Tensid-Verhältnis sind für die wirtschaftliche Anwendung nicht ausreichend effizient.

[0010] US 5,669,938 beschreibt einphasige W/O - Emulsionen aus Diesel und 1-40% Wasser und Tensid zur Schadstoffreduzierung (CO, NO_x , HC, Ruß, PM). Zentrales Kennzeichen ist die Verwendung organischer Alkylnitrate. Als Alkylreste dienen lineare Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von 5 bis 10 C-Atomen sowie verzweigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere der 2-Ethylhexylrest.

[0011] US 4,451,265 beschreibt einphasige, klare Kraftstoff/Wasser-Mikroemulsionen, welche hohe Stabilitäten bei tiefen Temperaturen aufweisen. Bei der nicht aufgeklärten Mikrostruktur wird die Existenz von W/O-Mizellen vermutet. Die Mischungen bestehen aus Diesel (34 - 99%), Wasser (0,1 - 6%), Alkohol (0,5 - 42%) und einem Tensidsystem (0,5 - 58%). Als Alkohole, die den weitaus größeren Anteil der wässrigen Phase stellen ($\Psi_{Eth} = 70 - 95\%$), werden vor allem Ethanol, aber auch Methanol und Propanol verwendet. Der Wasseranteil in der Mikroemulsion ist auf maximal 6% beschränkt. Beschrieben werden auch Mikroemulsionen mit technischen Tensiden, welche einen hydrophilen N,N-Dimethylethanolamin-Kopf und einen hydrophoben Fettsäurerest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 9 bis 22 Atomen besitzen, insbesondere Fettsäuren der Sojabohne.

[0012] US 4,451,267 beschreibt Mikroemulsionskraftstoffe aus pflanzlichen Ölen. Als pflanzliche Öle werden vor allem Sojaöl, aber auch viele andere Öle, beispielsweise Rapsöl verwendet. Die wässrige Komponente der wasserarmen Mikroemulsionen besteht zum großen Teil aus Methanol, Ethanol oder Propanol ($\Psi_{Eth} = 70-95\%$). Als Tenside werden mit langkettigen Fettsäuren trialkylierte Amine verwendet, welche durch große Mengen an Butanol als Cotensid (ca. 20%) ergänzt werden. Auch hier werden als Mikrostrukturierung W/O-Mizellen angenommen.

[0013] US 4,002,435 beschreibt W/O-Emulsionen mit Benzin, welche über einen weiten Temperaturbereich stabil einphasig sind und auf großen Alkoholanteilen (0,1-20%) basieren. Als Alkohole werden Methanol, Ethanol und Isopropanol eingesetzt. Die Emulsionen beinhalten nur wenig Wasser (0,1-10%) und eine Mischung aus organischen Oleat-, Linolat- und Stearatsalzen, Ölsäure sowie phenolierte und ethoxylierte Fettalkohole.

[0014] US 4,599,088 beschreibt Benzin-Emulsionskraftstoffe mit 2-10% Alkohol, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol oder TBA. Die Formulierungen enthalten jedoch nur 0,1-0,5% Wasser. Die Mischungen beinhalten 0,1-3,0% Tenside, und zwar ausschließlich nichtionische Alkylphenole und C_iE_j -Tenside, wobei $i = 9-24$ und $j = 6-10$ beträgt. Die Mischungen werden als einphasige Mikroemulsionen des Typs W/O (Mizellen) bezeichnet. In ihnen kann allerdings nur wenig Wasser gelöst werden. Größere Zugaben von Wasser führen zu einer Wasserezzessphase im Kraftstofftank.

[0015] US 5,104,418 beschreibt Mikroemulsionssysteme aus Wasser, Diesel, Glycolipid (Tensid) und aliphatischen Alkoholen (Cotensid). Die Mikroemulsionen sind zwischen $0^\circ C$ und $80^\circ C$ stabil einphasig. Die Beschreibung umfasst Glycolipide der Form A-X-R, wobei die hydrophilen Tensidköpfe A Glucose, mono-, di-, tri- und tetra-Saccharide sein

können. Als hydrophobe Reste R werden gesättigte, ein- und mehrfach ungesättigte, lineare und verzweigte Kohlenwasserstoffketten mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 10 bis 24 Atomen genannt, die über die funktionellen Gruppen X = Ether, Ester, Acetal und Hemiacetal an den Tensidkopf gebunden sind. Die Mikroemulsionen werden als thermodynamisch stabile kolloidale Dispersion definiert. Auch hier sind bei großen Dieselanteilen (60-90%) die Wasseranteile mit 1-10% klein. Der Cotensidanteil (Butanol, Pentanol, Hexanol) ist dagegen mit 6,3-21% sehr groß, der Glycolipidanteil beträgt 1,7-9%. US 5,259,851 beschreibt ähnliche Wasser-Treibstoff-Glycolipid-Cotensid-Mikroemulsionen mit den gleichen Glycolipiden und ähnlichen Mischungsverhältnissen. Hier werden jedoch andere Cotenside, nämlich aliphatische Diole, und neben Diesel auch Benzin, Heizöl, Kerosin und andere Öle eingesetzt.

[0016] US 4,465,494 und EP 0058605 beschreiben Mikroemulsionen aus Wasser, Treibstoff (auch Heizöl), Tensid und Additiv (spezielle Alkohole und Amine), welche zwischen -20 °C und + 100 °C (teilweise nur zwischen -10°C und +20°C) stabil einphasig sind. Diese Mischungen beinhalten neben 1-27% Alkohol (Methanol, Ethanol, Isobutanol und Ethyl-2-Hexanol) nur 1 - 10% Wasser. Als Tenside werden Benzylamine sowie phenoxyalkylierte organische Säuresalze (Gegenion: Metallion oder organische Base) verschiedener C-Kettenlängen eingesetzt. Die Mikroemulsionen sind mit einem Tensidanteil von 1 - 10% effizient. Betrachtet man aber relativ zum Alkohol kleine Wasserkonzentrationen, so sind diese Mikroemulsionen als Alkoholfuel-Mikroemulsionen mit kleinen Wasserzusätzen einzuordnen. Neben einem Verfahren zur Herstellung der Mikroemulsionen wird des Weiteren die Reduzierung der Emissionen bei deren Verbrennung beschrieben. Dabei wird der Ausstoß von CO um 80 % und von NO_x um 75 % bezogen auf 100 gefahrene Kilometer gegenüber herkömmlichen Treibstoffen gesenkt.

[0017] US 6,017,368 beschreibt Mikroemulsionen, welche Wasser, Treibstoff, anionische und nichtionische Tenside, ungesättigte Fettsäuren, aliphatische Alkohole sowie Ethanol bzw. Methanol enthalten. Es handelt sich um Wasser-in-Öl-Mizellen mit einem geringen Wasseranteil von 1 bis 10 %. Diese Mikroemulsionen sind über einen weiten Temperaturbereich stabil, weisen eine niedrige Viskosität auf und senken bei der Verbrennung den Schadstoffausstoß. Als Kraftstoffe werden neben Diesel, Benzin und Heizöl eingesetzt. Der Anteil wasserlöslicher Alkohole ist mit 6 bis 14 % größer als der Wasseranteil. Die wasserunlöslichen Alkohole (1 bis 10%) besitzen eine Kohlenstoffkettenlänge von 5 bis 9 Atomen. Die verwendeten anionischen Tenside (2 bis 10 %) basieren auf mit Ammonium neutralisierten ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise aus Sojaöl. Als nichtionische Tenside (1 bis 5%) werden ausschließlich nicht-ethoxylierte Verbindungen eingesetzt, da ethoxylierte Verbindungen nach Auffassung von US 6,017,368 schlechte Verbrennungseigenschaften besitzen. Erwähnt wird als nichtionisches Tensid lediglich 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol.

[0018] EP 1101815 beschreibt Diesel-Wasser-Mikroemulsionen, die einen Emulgator und ein emulgierbares Agens enthalten, insbesondere Sorbitanmonooleat und Nonylphenoethoxylat. Allerdings ist der Wasseranteil auf einen kleinen Konzentrationsbereich beschränkt (100-145 Teile Wasser bezogen auf 1000 Teile Diesel). WO 00/31216 und EP1137743 beschreiben eine Dieselmischkraftstoffzusammensetzung, bestehend aus Dieselmischkraftstoff, (wasserhaltigem) Ethanol, einem polymeren Stabilisierungsadditiv, und wahlweise einem Alkylester einer Fettsäure und/oder einem Hilfslösungsmittel wie z. B. ein kurzkettiger Alkylalkohol. Allerdings beträgt der Wassergehalt des verwendeten Ethanols maximal 5 Gew.-% bezogen auf die Ethanolmenge im Gemisch.

[0019] DE10003105, WO01/55282 und EP1252272 beschreiben Kraftstoff-Wasser-Emulsionen, bei denen als Emulgator ein alkoxyliertes Polyisobuten verwendet wird. Die Emulsion enthält vorzugsweise 10-25 Gew.-% Wasser und 0,2-10 Gew.-% Emulgator.

[0020] WO 03/064565 und WO 03/065479 offenbaren instabile zweiphasige Mischungen aus zwei Mikroemulsionen, nämlich eine Mischung aus einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion mit einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion.

[0021] Schließlich ist aus der WO2005/012466 eine bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion beschrieben, die wenigstens eine wässrige Komponente bestehend aus Wasser und Alkohol-Wassergemischen, eine hydrophobe Komponente enthaltend einen oder mehrere als Kraft-, Treib- oder Brennstoff einsetzbare Stoffe und eine amphiphilen Komponente enthaltend wenigstens ein nichtionisches Tensid als wesentlichen Bestandteil und optional weitere Tensidkomponenten darunter auch ionische Tenside umfasst, wobei die Mikroemulsion gleichzeitig eine kontinuierliche wässrige Phase und eine kontinuierliche hydrophobe Phase aufweist. Die hier beschriebene Mikroemulsion ist als Kraftstoff in Verbrennungskraftmaschinen, bevorzugt in Hubkolbenmotoren, Drehkolbenmotoren und Turbinenmotoren einsetzbar. Die bekannten Mikroemulsionen sind noch verbesserungswürdig hinsichtlich Stabilität, Wassergehalt, Wirkungsgrad und Schadstoffentwicklung bei der Verbrennung.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0022] Es wurde nun gefunden, dass Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden als wesentlichen Bestandteil der Emulgatorkomponente besonders geeignete Biokraftstoffe sind. Die Erfindung bietet Möglichkeit durch die Zugabe von biogenen Substanzen nicht nur den CO₂-Ausstoß zu minimieren, sondern auch den Schadstoffausstoß, vor allem aber die Emissionen von NO_x, CO, unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Rußpartikeln gegenüber herkömmlichen Treibstoffen deutlich zu reduzieren. Kernpunkt der Erfindung ist die effiziente Solubilisierung von Wasser in herkömmlichen Treibstoffen, wie Diesel, Biodiesel, BTL, GTL unter Verwendung von geringen Konzentrationen neuar-

tiger Emulgatormischungen aus rückstandsfrei verbrennenden Tensiden, Cotensiden und anderen Additiven. Dabei wird berücksichtigt, dass die Tenside, Cotenside und Additive auf Basis von biogenen Substanzen hergestellt werden. Die neuartigen Treibstoffe sind Mikroemulsionen, die auf der Basis von fossilen Kraftstoffen wie Diesel und Biokraftstoffen der ersten Generation wie Biodiesel und den Biokraftstoffen der zweiten Generation wie BTL formuliert sind. Im Gegensatz zu existierenden Emulsionen zeichnen sich unsere Mischungen charakteristisch durch ihre thermodynamische Stabilität und ihre Einphasigkeit aus, die über weite Temperaturbereiche, mindestens aber zwischen -10 °C und +90 °C vorliegt. Erfindungsgemäß zeigt sich bei der Verbrennung der optimierten Nano-Treibstoffe eine deutliche Reduktion der Schadstoffemissionen. So ist vor allem Gegenstand der Erfindung ist ferner die gegenüber herkömmlichen Treibstoffen effizientere Verbrennung der Nano-Treibstoffen, die eine merkliche Reduzierung des Verbrauchs an Erdöl weltweit in Aussicht stellt und somit eine sinnvolle Umsetzung der Gesetzgebung ermöglicht.

[0023] Es wurden stabile in einem weiten Temperaturbereich von 0 °C bis 95 °C einphasige Mikroemulsionssysteme auf Basis von folgenden Kraftstoffen - herkömmlicher Diesel, Biodiesel und BTL-Kraftstoff (Biopar) - formuliert. Der Wasseranteil kann von 5 bis 50 Prozent variiert werden, die Zugabe von höheren Wasseranteilen erfordert einen höheren Anteil an Emulgatoren-Mischung für die Ausbildung einer in einem weiten Temperaturbereich stabilen einphasigen Mikroemulsion.

[0024] Die Erfindung betrifft somit

- (1) eine bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend mindestens aus 5 bis 50 Gew.-% einer wässrigen Komponente (A), die ein Alkohol-Wassergemisch ist, 45 bis 90 Gew.-% einer hydrophoben Komponente (B), die einen oder mehrere als Kraft-, Treib- oder Brennstoff einsetzbare Stoffe, jedoch mindestens einen Kraftstoff auf Mineralölbasis und/oder mindestens einen auf pflanzlichen Ölen oder deren Derivaten basierenden Kraft-, Heiz- oder Brennstoff enthält, 3 bis 25 Gew.-% einer ionischen Tensidkomponente (C) und 0 bis 10 Gew.-% einer nichtionischen Tensidkomponente (D), wobei der Gehalt an (C) größer als der von (D) ist und wobei die Mikroemulsion gleichzeitig eine kontinuierliche wässrige Phase und eine kontinuierliche hydrophobe Phase aufweist;
- (2) eine spezielle bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend mindestens aus einer wässrigen Komponente (A) umfassend 5 bis 50 Gew.-% Wasser und 2 bis 20 Gew.-% Ethanol, einer hydrophoben Komponente (B) umfassend 50 bis 90 Gew.-% Diesel, einer ionischen Tensidkomponente (C) umfassend ein Salz aus 1 bis 10 Gew.-% Ölsäure und 0,2 bis 1,0 Gew.-% Ethanolamin, einer nichtionischen Tensidkomponente (D) umfassend 2 bis 15 Gew.-% Ölsäurediethanolamid und eine Additiv/Salzkomponente (E) umfassend 0,01 bis 0,5 Gew.-% Ammoniumnitrat, wobei der Gehalt an (C) kleiner als der von (D) ist und wobei die Mikroemulsion gleichzeitig eine kontinuierliche wässrige Phase und eine kontinuierliche hydrophobe Phase aufweist.
- (3) die Verwendung der in (1) oder (2) definierten Mikroemulsionen

- (i) als Kraftstoff in Verbrennungskraftmaschinen, bevorzugt in Hubkolbenmotoren, Drehkolbenmotoren und Turbinenmotoren; und/oder
- (ii) als Kraftstoff in Schubtriebwerken, bevorzugt in Strahltriebwerken, Turbinenstrahltriebwerken und Raketen-triebwerken; und/oder
- (iii) als Brennstoff in Feuerungsanlagen, bevorzugt in Heizungsanlagen und Dampferzeugungsanlagen; und/oder
- (iv) in Zündverfahren; und/oder
- (v) in Sprengstoffen;

- (4) ein Emulgatorkonzentrat, umfassend eine ionischen Tensidkomponente (C), und eine nichtionischen Tensidkomponente (D), wie in (1) oder (2) definiert; und
- (5) ein Verfahren zur Herstellung der in (1) oder (2) definierten Mikroemulsionen umfassend das Vermischen des Emulgatorkonzentrats wie in (4) definiert mit entsprechenden Mengen der wässrigen Komponente (A) und der hydrophoben Komponente (B).

Kurzbeschreibung der Figuren

[0025]

Fig. 1 zeigt den T-γ-Schnitt im pseudoternären System 1 "Wasser/Ethanol-Diesel-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykoether(Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol)".

Fig. 2 zeigt den T- γ -Schnitt im pseudoternären System 2 "Wasser/ Ethanol-RME-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykolether(Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol)".

Fig. 3 zeigt den T- γ -Schnitt im pseudoternären System 3 "Wasser/Ethanol-BTL(BioPar)-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykolether(Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol)".

Fig. 4 zeigt den T- γ -Schnitt im pseudoternären System 4 "Wasser/Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure/Sorbitan Monooleat".

Fig. 5 zeigt den T- γ -Schnitt im pseudoternären System 5 "Wasser/Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure".

Fig. 6 zeigt den T- γ -Schnitt im pseudoternären System 6 "Wasser/Ethanol-Biodiesel-Ammoniumoleat/Ölsäure".

Fig. 7A und B zeigen T- γ -Schnitte im pseudoternären System 7 "Wasser/ NH_4NO_3 / Ethanol-Biodiesel-Ammoniumoleat/Ölsäure/Wallamid OD/E".

Fig. 8: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% 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 der AGR-Rate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, $p_{inj} = 120 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 9: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 10.8 Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die HC-(links) und CO-(rechts, spezifische Emission)Emissionen bei der Variation der AGR-Rate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, $p_{inj} = 120 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 10: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 10.8 Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die CO_2 -Emission bei der Variation der AGR-Rate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, $p_{inj} = 120 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 11: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% 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, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 12: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 10.8 Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die HC-(oben links), CO-(oben rechts, spezifische Emission) und CO_2 -(unten)Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 13: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% 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, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 1.2 \text{ MPa}$, Haupteinspritzung.

Fig. 14: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 10.8 Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die HC-(links) und CO-(rechts, spezifische Emission) Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 1.2 \text{ MPa}$, Haupteinspritzung.

Fig. 15: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 10.8 Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die CO_2 -Emissionen bei der Variation des Einspritzdruckes. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, Haupteinspritzung.

Fig. 16: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% 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 Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 17: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 10.8 Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die HC-(links) und CO-(rechts, spezifische Emission) Emissionen bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, $p_{inj} = 120 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 18: Der Einfluss des Wassergehalts im mikroemulgierten Kraftstoff (Diesel (Referenz) $\rightarrow$ ME 5.4Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 10.8 Gew.-% H_2O $\rightarrow$ ME 15.8 Gew.-% H_2O) auf die CO_2 -Emission bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8 \text{ MPa}$, $p_{inj} = 120 \text{ MPa}$, Pilot und Haupteinspritzung.

Fig. 19: Volllastkennlinie des Dieselmotors PSA4HX und angefahrte Betriebspunkte.

Fig. 20: Relativer Vergleich der Ruß-Emissionen (gemessen als FSN) in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 21: Relativer Vergleich der Ruß-Emissionen (gravimetrische Messungen) in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit

Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 22: Partikelanalyse in Anschluss an die gravimetrische Messung.

Fig. 23: Relativer Vergleich des Anteils der SOF(soluble organic fraction)-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 24: Relativer Vergleich des Anteils der ISF(insoluble fraction)-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 25: Relativer Vergleich des Anteils der SIOF(soluble inorganic fraction)-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 26: Relativer Vergleich der HC-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 27: Relativer Vergleich des Anteils der CO-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 28: Relativer Vergleich des Anteils der NO_x-Emissionen in % zum Diesel-Betrieb (0-Linie) mit Kraftstoffen: Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 29: Absoluter Vergleich der Ruß-Emissionen (gemessen als FSN) mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 30: Absoluter Vergleich der Ruß-Emissionen (gravimetrische Messungen) mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 31: Absoluter Vergleich des Anteils der SOF(soluble organic fraction)-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 32: Absoluter Vergleich des Anteils der ISF(insoluble fraction)-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 33: Absoluter Vergleich des Anteils der SIOF(soluble inorganic fraction)-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 34: Absoluter Vergleich der HC-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 35: Absoluter Vergleich der CO-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Fig. 36: Absoluter Vergleich der NO_x-Emissionen mit Kraftstoffen: Diesel, Diesel-Tensid-Gemisch, Mikroemulsionen mit 13/20 Gew.-% Wasser mit und ohne Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Abhängigkeit des Betriebspunktes.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0026] Die vorstehend unter (1) und (2) definierten Mikroemulsionen der vorliegenden Erfindung können als fertige Formulierung in den Verbrennungsmotoren und Turbinen verwendet werden.

[0027] Außerdem können, ausgehend von der Mikroemulsionformulierung, die vorstehend definierten Konzentrate (4) der Erfindung abgeleitet werden. Das jeweilige Konzentrat besteht hauptsächlich aus Emulgatoren, wobei Emulgatormischung aus einer Mischung aus ionischen und nichtionischen Tensiden besteht. Dem Emulgatormischung des Konzentrats können andere Bestandteile der Mikroemulsion zugegeben werden, einschließlich Kraftstoff, Alkohol, Wasser, Additive und Salze. Die Zugabe von Kraftstoff und/oder Alkoholen verbessert die Fließfähigkeit des Konzentrats.

[0028] Das Konzentrat und Alkohol kann komplett dem jeweiligen Kraftstoff beigemischt werden. Mit einer geringeren Wasserkonzentration (bis 10 Prozent) oder ohne Wasserzugabe kann eine solche Mischung externes Wasser aufnehmen und das Problem des Restwassers im Tank beseitigen.

[0029] In ausgerechneter Dosierung (siehe unten) wirkt das Konzentrat in Verbindung mit Kraftstoff und Wasser mikroemulsionsbildend. Eine der möglichen Verwendungen der abgeleiteten Konzentrate ist die Herstellung der Mikroemulsion und/oder bei geringeren als für die Herstellung der Mikroemulsion Konzentrationen der Emulsion. Die Zugabe

von geringen Konzentrationen des Emulgatormischungs zu dem Wasser-Diesel Gemisch setzt die Grenzflächenspannung zwischen der polaren und unpolaren Phasen sehr stark herunter (Kahlweit, M. et al., Langmuir, 4:785 (1988)), was zur der Herstellung einer sehr fein strukturierten Emulsion führen kann.

[0030] Die Verwendung des Konzentrats in Verbindung mit einem on-board Misch- und/oder Emulgiersystem ermöglicht die Herstellung einer Mikroemulsion und bei geringeren Konzentrationen des Konzentrats einer Emulsion. In beiden Fällen kann ein effizientes und schadstoffminderndes verbrennbares Gemisch mit variablen Wasseranteilen on-board vor dem Einspritzsystem und/oder unmittelbar in dem Einspritzsystem, vor der Einspritzdüse und/oder in der Einspritzdüse hergestellt werden. Unabhängig von dem Herstellungsort oder Methode wird die Fähigkeit des Emulgatormischungs ausgenutzt die Grenzflächenspannung herabzusetzen. Damit verbunden ist ein minimaler Energieeintrag (z. B.: Scherkräfte, Ultraschall, Kavitation) für die Herstellung einer feinen Emulsion und/oder Mikroemulsion.

[0031] Durch die Verwendung von hier beschriebenen Mikroemulsionskraftstoffen in existierenden Dieselmotoren, ohne Änderungen der innermotorischen Parameter oder Eingriffe in das Abgasnachbehandlungssystem werden die Schadstoffemissionen, wie Ruß, Stickoxide, Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe, drastisch reduziert und der spezifische Kraftstoffverbrauch gesenkt.

[0032] Eine weitere Verbesserung, hinsichtlich des Schadstoffausstoßes und spezifischen Verbrauchs, kann durch gezielte Anpassung der innermotorischen Parameter, wie z. B.: Endspritzzeit, -druck, -dauer, Optimierung der Geometrie des Brennraums und der Auslegung der Einspritzdüsen, Veränderung der Abgasrückführrate, Optimierung der Einstellungen des Turboladers etc., an die neuen Mikroemulsionskraftstoffe erreicht werden. Außerdem kann Wasseranteil im Kraftstoff an den jeweiligen Betriebspunkt des Motors angepasst werden. Die Menge des Wassers kann im Mikroemulsionskraftstoff beliebig variiert werden. Da die Ausbildung der Mikroemulsion spontan erfolgt, können Kraftstoff-Komponente und Wasser-Komponente auf der kürzesten Strecke, ohne Einwirkung von Scherkräften zusammengegeben werden und eine thermodynamisch stabile einphasige Mischung bilden. Die tensidische Komponente kann dem Kraftstoff oder dem Wasser beigegeben werden, oder aus einer dritten Zuleitung dosiert werden.

Definitionen

[0033] $\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Alkohol}}}$ wobei der Kraftstoff als Öl bezeichnet wird und m_i die Masse eines Stoffes

bezeichnet. $\gamma = \frac{m_{\text{Tenside}}}{m_{\text{gesamt}}}$; $\delta_{\text{Tensid},i} = \frac{m_{\text{Tensid},i}}{\sum m_{\text{Tenside},ges}}$; $\psi = \frac{m_{\text{Alkohol}}}{m_{\text{Alkohol}} + m_{\text{Wasser}}}$; $N = \frac{n_{\text{Base}}}{n_{\text{Base}} + n_{\text{Säure}}}$, dies ist

der

[0034] Neutralisationsgrad. Er ist für die Teilchenzahl n definiert und richtet sich nach dem stöchiometrischen Verhältnis, der aus der jeweiligen Neutralisationsreaktion abgeleitet werden kann.

$$\epsilon_{\text{Salz},i} = \frac{m_{\text{Salz},i}}{m_{\text{Salz},i} + m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Alkohol}}}$$

[0035] Generelles System: Wasser/Alkohol/Salz - Kraftstoff - Tensidmischung (ionisches, nichtionisches, amphoter).

[0036] Tenside, Additive, Salze: sofern verfügbar sollen Tenside und Additive verwendet werden, die auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen hergestellt worden sind. Das impliziert speziell bei Tensiden, die aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen produziert werden, eine breite Verteilung der Kohlenstoffkettenlänge und der Anzahl der Doppelbindungen in der hydrophoben Kohlenstoffkette, auch Hydroxygruppen an der Kohlenstoffkette sich möglich (z. B.: Rizinsäurerest). Als verbrennungsverbessernde Additive können organische und anorganische Nitrate und/oder organische und anorganische Peroxide verwendet werden. Diese können sowohl als Lösung als auch als Salz vorliegen und in der Öl- oder Wasserkomponente löslich sein.

[0037] Alkohol: Alkohole kurzkettiger und/oder langkettiger, verzweigter und/oder unverzweigter Alkane, genauer Alkohole mit einer C-Anzahl von 1 bis 20, speziell Ethanol. Mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Glycerin und Polyalkohole. Es sind auch Mischungen dieser Alkohole möglich.

[0038] Kraftstoff: Es sind alle fossilen Kraftstoffe sowie Biokraftstoffe der ersten Generation wie Biodiesel und Biokraftstoffe der zweiten Generation wie BTL (Biomass to Liquid), GTL (Gas to Liquid), und ihre Mischungen möglich und gemeint.

[0039] Ionisches Tensid: rückstandsfrei verbrennbare ionische Tenside, bestehend aus der Atomsorten C, H, O, N,

genauer Salze langkettiger verzweigter und/oder unverzweigter organischer Säuren ($C_6 - C_{30}$) bzw. die Säuren oder Salze langkettiger verzweigter und unverzweigter Alkylamine ($C_6 - C_{30}$) sowie die Amine, speziell Ammonium- oder Aminsäuren von Fettsäuren und die reinen Fettsäuren oder Nitrate bzw. Acetate von Alkylaminen ($C_6 - C_{30}$ verzweigte und unverzweigte) und die Amine. Es sind auch Mischungen einsetzbar.

[0040] Speziell das ionische Tensid aus Fettsäuren kann *in situ* durch Neutralisation der jeweiligen organischen Säure mit Ammoniak (Gas oder wässrige Lösung) oder einer Aminbase hergestellt werden. Es können primäre, sekundäre und tertiäre Aminbasen eingesetzt werden. Die Substitutionsgruppen an dem Stickstoffatom können von den reinen kurzkettigen Alkanen ($C_1 - C_4$) (z. B.: Mono-, Di-, Trimethylamin), und von kurzkettigen Alkoholen ($C_1 - C_4$) (z. B.: Mono-, Di-, Trimethanolamin) abgeleitet werden. Es sind symmetrisch und asymmetrisch substituierte Amine denkbar. Außerdem können auch bicyclische Aminbasen wie z. B. DABCO, bzw. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan benutzt werden, die aufgrund der Zweiwertigkeit zur Ausbildung von Tensiden mit zwei Alkylketten bei der Reaktion mit organischen Säuren führen können.

[0041] Durch die Änderung des Neutralisationsgrades können die Tenseigenschaften gezielt dem jeweiligen Kraftstoff und dem nichtionischen oder amphoteren Cotensid angepasst werden. Insbesondere wird durch die Änderung des Neutralisationsgrades die Temperaturlage der Phasengrenzen des Einphasengebiets im vertikalen T - γ -Schnitt durch das pseudoternäre Phasenprisma stark beeinflusst. Bei nicht vollständiger Neutralisation wird die größtmögliche Aufweitung des Einphasengebiets und somit die für die Anwendung vorteilhafte Temperaturinvarianz des resultierenden Mikroemulsionssystems erreicht.

[0042] Nichtionisches Tensid: rückstandsfrei verbrennbare nichtionische Tenside, bestehend aus der Atomsorten C, H, O, N, genauer:

1) Fettsäureaminpolyglykoether: primäre, sekundäre und tertiäre unsymmetrisch substituierte Amine mit einer langen hydrophoben gesättigten oder teilweise ungesättigten C-Kette ($C_6 - C_{30}$) und 2 - 10 Ethylenoxid- und oder Propylenoxideinheiten. Allgemeinen Strukturformel $R-N R' R''$, wobei R eine lange hydrophobe gesättigte oder teilweise ungesättigte C-Kette ($C_6 - C_{30}$) darstellt und $R' = R'' = H$ bei primären Aminen; $R' \neq H, R'' = H$ bei sekundären Aminen und $R' \neq H, R'' \neq H$ bei tertiären Aminen ist. R' und/oder R'' können von kurzkettigen Alkoholen mit der ($C_1 - C_4$) und/oder bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten abgeleitet werden. Es sind auch Mischungen aus nichtionischen stickstoffhaltigen Tensiden einsetzbar.

2) Fettsäureamide: Fettsäureamide und mit der allgemeinen Strukturformel $(R-C=O)-N R' R''$, wobei R eine lange hydrophobe gesättigte oder teilweise ungesättigte C-Kette ($C_6 - C_{30}$) darstellt und $R' = R'' = H$ bei primären Carbonsäureamiden; $R' \neq H, R'' = H$ bei sekundären Carbonsäureamiden und $R' \neq H, R'' \neq H$ bei tertiären Carbonsäureamiden ist. R' und/oder R'' können von den reinen kurzkettigen Alkanen ($C_1 - C_4$), und von kurzkettigen Alkoholen ($C_1 - C_4$) und 1 - 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten abgeleitet werden.

3) Sorbitanfettsäureester mit 0 - 10 Ethylenoxid- und oder Propylenoxideinheiten.

4) Ethoxylate (E) und/oder Propoxylate (P) von Alkoholen ($C_i(E/P)_j$) mit $i = 6 - 30$ und $j = 0 - 10$, speziell: $i = 10 - 18$ und $j = 2 - 8$. ersetzt sein.

[0043] Es sind auch Mischungen aus nichtionischen Tensiden einsetzbar.

[0044] Amphoterer Tensid: rückstandsfrei verbrennbare ionische Tenside, bestehend aus der Atomsorten C, H, O, N, genauer: Alkylamidopropylbetaine.

[0045] Es sind auch Mischungen aus nichtionischen und amphoteren Tensiden einsetzbar.

[0046] Die gesamte Mischung kann auch Verunreinigungen enthalten, genauer Abfallprodukte aus Herstellungsprozessen der Komponenten oder Additive, speziell Glycerin sowie Di- und Monoglyceride oder Reaktionsprodukte der einzelnen tensidischen Bestandteile.

[0047] Konzentrate: Konzentrate werden von der Zusammensetzung der an den jeweiligen Kraftstoff angepassten Mikroemulsionsformulierung abgeleitet. Die Konzentrate werden aus dem vollständigen Tensidgemisch (ionisches Tensid + nichtionisches Tensid + amphoterer Tensid) hergestellt. Zur Verbesserung der Fließeigenschaften kann der Kraftstoff (5 bis 100 Prozent der Menge der als Kraftstoff eingesetzten Mikroemulsionsformulierung) dem Konzentrat beigegeben werden. Konzentrat kann auch Alkohol (5 bis 100 Prozent der Menge der als Kraftstoff eingesetzten Mikroemulsionsformulierung) enthalten. Konzentrate können separat zur Herstellung einer Mikroemulsion und/oder Emulsion verwendet werden oder der Kraftstoff-Komponente und/oder Wasser-Komponente beigegeben werden.

[0048] Der wässrigen Phase, sofern sie sich im externen Tank befindet, kann kurzkettiges Alkohol aus der Mikroemulsionsformulierung beigegeben werden (5 bis 100 Prozent der Menge der exakten Mikroemulsionsformulierung), mit dem Ziel den Gefrierpunkt herabzusetzen. Um die Keim- und Pilz-Belastung der wässrigen Phase zu minimieren können Bakterizide, Fungizide und Algizide zugegeben werden.

[0049] Bevorzugte Mikroemulsionen sind die nachfolgend beschriebenen Systeme 1 bis 7:

System 1: Wasser/Ethanol-Diesel-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykoether (Ethoxylierungsgrad ca. 2

EP 2 253 692 A1

Mol). Der T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/Ethanol-Diesel-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol)" ist in Fig. 1 gezeigt. Zusammensetzung System 1: $\alpha = 0.99 - 0.30$ Präferenz: 0.95 - 0.60, besondere Präferenz: 0.85 - 0.70 $\gamma = 0.03 - 0.30$ Präferenz: 0.05 - 0.20, besondere Präferenz: 0.05 - 0.15 $\delta_{(\text{ionisches Tensid})} = 0 - 0.85$ Präferenz: 0.50 - 0.75, besondere Präferenz: 0.60 - 0.70 $\psi = 0 - 0.30$ Präferenz: 0.05 - 0.25, besondere Präferenz: 0.15 - 0.20 $N = 0.40 - 0.80$ Präferenz: 0.45 - 0.65, besondere Präferenz: 0.50 - 0.60

[0050] In Gewichtsprozent:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
Diesel	90.00 - 50.00	80.00 - 60.00	71.20 - 62.30
Ionisches Tensid <i>in situ</i> hergestellt aus Fettsäure und Amin			
Ölsäure	3.00 - 20.00	5.00 - 15.00	6.00 - 12.00
Ethanolamin	0.50 - 1.00	0.65 - 0.90	0.70 - 1.50
Nichtionisches Tensid: zweifach ethoxyliertes tertiäres Oleylamin (hergestellt aus Ölsäure)			
Oleylaminpolygly- kolether, Ethoxy- lierungsgrad 2 Mol (Walloxen OA 20)	1.00 - 10.00	2.00 - 6.00	3.00 - 5.00
Ethanol	2.00 - 15.00	3.00 - 9.00	3.56 - 8.34
Wasser (destilliert)	5.00 - 50.00	10.00 - 40.00	14.24 - 35.36

[0051] System 2: Wasser/Ethanol-RME-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol). Der T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/Ethanol-RME-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol)" ist in Fig. 2 gezeigt. Zusammensetzung System 2: $\alpha = 0.99 - 0.30$ Präferenz: 0.95 - 0.60, besondere Präferenz: 0.85 - 0.65 $\gamma = 0.03 - 0.30$ Präferenz: 0.05 - 0.20, besondere Präferenz: 0.08 - 0.15 $\delta_{(\text{ionisches Tensid})} = 0 - 0.85$ Präferenz: 0.50 - 0.75, besondere Präferenz: 0.60 - 0.70 $\psi = 0 - 0.35$ Präferenz: 0.15 - 0.30, besondere Präferenz: 0.20 - 0.30 $N = 0.40 - 0.80$ Präferenz: 0.45 - 0.65, besondere Präferenz: 0.45 - 0.55

[0052] In Gewichtsprozent:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
Biodiesel(RME)	90.00 - 50.00	80.00 - 60.00	70.40 - 61.60
Ionisches Tensid <i>in situ</i> hergestellt aus Fettsäure und Amin			
Ölsäure	3.00 - 20.00	5.00 - 15.00	7.00 - 8.00
Ethanolamin	0.50 - 1.00	0.65 - 0.90	0.75 - 0.85
Nichtionisches Tensid: zweifach ethoxyliertes tertiäres Oleylamin (hergestellt aus Ölsäure)			
Oleylaminpolygly-kolether Ethoxy- lierungsgrad 2 Mol (Walloxen OA 20)	1.00 - 10.00	2.00 - 6.00	3.50 - 4.50
Ethanol	2.00 - 12.00	4.00 - 9.00	5.28 - 7.92
Wasser (destilliert)	5.00 - 50.00	10.00 - 40.00	12.32 - 35.48

System 3: Wasser/Ethanol-BTL(BioPar)-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol). Der T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/Ethanol-BTL(BioPar)-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad ca. 2 Mol)" ist in Fig. 3 gezeigt. Zusammensetzung System 3:

EP 2 253 692 A1

$\alpha = 0.99 - 0.30$ Präferenz: 0.95 - 0.60, besondere Präferenz: 0.85 - 0.65

$\gamma = 0.03 - 0.30$ Präferenz: 0.05 - 0.20, besondere Präferenz: 0.08 - 0.15 $\delta_{(\text{ionisches Tensid})} = 0 - 0.85$ Präferenz: 0.50 - 0.75, besondere Präferenz: 0.60 - 0.70

$\psi = 0 - 0.35$ Präferenz: 0.15 - 0.30, besondere Präferenz: 0.20 - 0.30

$N = 0.40 - 0.80$ Präferenz: 0.45 - 0.65, besondere Präferenz: 0.45 - 0.55

[0053] In Gewichtsprozent:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
BTL(BioPar)	90.00 - 50.00	80.00 - 60.00	70.00 - 61.25
Ionisches Tensid <i>in situ</i> hergestellt aus Fettsäure und Amin			
Ölsäure	3.00 - 20.00	5.00 - 15.00	7.00 - 8.00
Ethanolamin	0.50 - 1.00	0.65 - 0.90	0.77 - 0.87
Nichtionisches Tensid: zweifach ethoxyliertes tertiäres Oleylamin (hergestellt aus Ölsäure)			
Oleylaminpolygly-kolether Ethoxy-lierungsgrad 2 Mol (Walloxen OA 20)	1.00 - 10.00	2.00 - 6.00	4.00 - 4.50
Ethanol	2.00 - 12.00	4.00 - 9.00	3.50 - 5.25
Wasser (destilliert)	5.00 - 35.00	10.00 - 40.00	15.00 - 30.00

[0054] System 4: Wasser/Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure/Sorbitan Monooleat. Der T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure/Sorbitan Monooleat" ist in Fig. 4 gezeigt. Zusammensetzung System 4:

$\alpha = 0.99 - 0.30$ Präferenz: 0.95 - 0.60, besondere Präferenz: 0.85 - 0.65

$\gamma = 0.03 - 0.30$ Präferenz: 0.05 - 0.25, besondere Präferenz: 0.10 - 0.20 $\delta_{(\text{ionisches Tensid})} = 0 - 0.85$ Präferenz: 0.50 - 0.75, besondere Präferenz: 0.60 - 0.70 $\psi = 0.20 - 0.50$ Präferenz: 0.25 - 0.45, besondere Präferenz: 0.30 - 0.40

$N = 0.40 - 0.80$ Präferenz: 0.50 - 0.70, besondere Präferenz: 0.60 - 0.70

[0055] In Gewichtsprozent:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
Diesel	90.00 - 50.00	80.00 - 60.00	67.60 - 57.75
Ionisches Tensid <i>in situ</i> hergestellt aus Fettsäure und Ammoniak			
Ölsäure	5.00 - 20.00	8.00 - 15.00	10.00 - 11.28
Ammoniak	0.20 - 0.70	0.35 - 0.50	0.39 - 0.44
Nichtionisches Tensid: Sorbitan Monooleat (hergestellt aus Ölsäure und Sorbitol)			
Sorbitan Monooleat (TEGO SMO V)	1.00 - 10.00	4.00 - 6.00	5.12 - 5.78
Ethanol	2.00 - 12.00	5.00 - 10.00	6.08 - 8.91
Wasser (destilliert)	5.00 - 35.00	10.00 - 20.00	10.82 - 13.06

EP 2 253 692 A1

[0056] System 5: Wasser/Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure. Der T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure" ist in Fig. 5 gezeigt. Zusammensetzung System 5:

$\alpha = 0.99 - 0.3$, Präferenz: 0.95 - 0.70, besondere Präferenz: 0.70 - 0.40

$\gamma = 0.10 - 0.8$ Präferenz: 0.12 - 0.30, besondere Präferenz: 0.15 - 0.23

$\psi = 0.1 - 0.9$ Präferenz: 0.12 - 0.45, besondere Präferenz: 0.15 - 0.40

$N = 0.2 - 0.9$ Präferenz: 0.4 - 0.8, besondere Präferenz: 0.5 - 0.7

[0057] In Gewichtsprozent:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
Diesel	80.00 - 40.00	70.00 - 40.00	50.00 - 40.00
Ionisches Tensid in situ hergestellt aus Fettsäure und Ammoniak			
Ölsäure	10.00 - 25.00	15.00 - 25.00	22.00 - 23.00
Ammoniak	0.50 - 1.00	0.55 - 0.75	0.65 - 0.70
Ethanol	8.00 - 20.00	10.00 - 15.00	12.00 - 13.00
Wasser (destilliert)	5.00 - 35.00	15.00 - 25.00	15.00 - 20.00

[0058] System 6: Wasser/Ethanol-Biodiesel-Ammoniumoleat/Ölsäure. Der T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/Ethanol-Biodiesel-Ammoniumoleat/Ölsäure" ist in Fig. 6 gezeigt. Zusammensetzung System 6:

$\alpha = 0.99 - 0.3$, Präferenz: 0.95 - 0.70, besondere Präferenz: 0.85 - 0.75

$\gamma = 0.10 - 0.8$ Präferenz: 0.12 - 0.30, besondere Präferenz: 0.15 - 0.22

$\psi = 0.1 - 0.9$ Präferenz: 0.12 - 0.40, besondere Präferenz: 0.15 - 0.35

$N = 0.2 - 0.9$ Präferenz: 0.4 - 0.8, besondere Präferenz: 0.45 - 0.65

[0059] In Gewichtsprozent:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
Biodiesel(RME)	80.00 - 40.00	70.00 - 50.00	62.00 - 60.00
Ionisches Tensid in situ hergestellt aus Fettsäure und Ammoniak			
Ölsäure	10.00 - 25.00	15.00 - 25.00	18.00 - 19.00
Ammoniak	0.40 - 1.00	0.50 - 0.65	0.50 - 0.60
Ethanol	2.00 - 10.00	2.50 - 6.00	3.50 - 4.50
Wasser (destilliert)	5.00 - 35.00	15.00 - 25.00	16.00 - 17.00

[0060] System 7A: Wasser/ NH_4NO_3 /Ethanol-Diesel-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Wallamid OD/E. Ein T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/ NH_4NO_3 /Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure/Wallamid OD/E" ist in Fig. 7A gezeigt. Zusammensetzung System 7A:

EP 2 253 692 A1

$\alpha = 0.99 - 0.3$, Präferenz: 0.90 - 0.40, besondere Präferenz: 0.60 - 0.40

$\gamma = 0.05 - 0.8$ Präferenz: 0.10 - 0.30, besondere Präferenz: 0.12 - 0.18

$\psi = 0.01 - 0.9$ Präferenz: 0.05 - 0.40, besondere Präferenz: 0.08 - 0.25

$N = 0.2 - 0.9$ Präferenz: 0.4 - 0.8, besondere Präferenz: 0.45 - 0.65

$\varepsilon = 0.01 - 0.9$ Präferenz: 0.03 - 0.40, besondere Präferenz: 0.04 - 0.15

[0061] Zusammensetzung in Gewichtsprozent bei $\gamma = 0,155$:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
Diesel	90.00 - 50.00	80.00 - 60.00	70.00 - 61.25
Ionisches Tensid <i>in situ</i> hergestellt aus Fettsäure und Amin			
Ölsäure	3.00 - 20.00	5.00 - 15.00	7.00 - 8.00
Ethanolamin	0.50 - 2.00	0.85 - 1.5	0.95 - 1.10
Nichtionisches Tensid(hier Ölsäurediethanolamid)			
Ölsäurediethanolamid (Wallamid OD/E)	1.00 - 10.00	3.00 - 7.00	4.50 - 5.00
Ethanol	2.00 - 20.00	4.00 - 15.00	5.00 - 12.00
Wasser (destilliert)	5.00 - 50.00	10.00 - 40.00	15.00 - 35.00
NH ₄ NO ₃	0.01 - 5.00	0.05 - 1.50	0.05 - 1.20

[0062] System 7B: Wasser/NH₄NO₃/Ethanol-Diesel-Ethanolaminoleat/Ölsäure/Wallamid OD/E. Ein T- γ -Schnitt im pseudoternären System "Wasser/NH₄NO₃/Ethanol-Diesel-Ammoniumoleat/Ölsäure/Wallamid OD/E" ist in Fig. 7B gezeigt. Zusammensetzung System 7B:

$\alpha = 0.99 - 0.3$, Präferenz: 0.90 - 0.40, besondere Präferenz: 0.60 - 0.40

$\gamma = 0.03 - 0.35$ Präferenz: 0.05 - 0.30, besondere Präferenz: 0.09 - 0.18

$\psi = 0.01 - 0.9$ Präferenz: 0.05 - 0.40, besondere Präferenz: 0.15 - 0.25

$N = 0.2 - 0.9$ Präferenz: 0.3 - 0.65, besondere Präferenz: 0.40 - 0.55

$\varepsilon = 0.01 - 0.9$ Präferenz: 0.03 - 0.40, besondere Präferenz: 0.04 - 0.10

[0063] Zusammensetzung in Gewichtsprozent bei $\gamma = 0,105$:
$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz) 70.00 -
Diesel	90.00 - 50.00	80.00 - 60.00	61.25
Ionisches Tensid <i>in situ</i> hergestellt aus		Fettsäure und Amin	
Ölsäure	1.00 - 10.00	2.00 - 8.00	4.00 - 5.00
Ethanolamin	0.20 - 1.00	0.30 - 0.85	0.40 - 0.55
Nichtionisches Tensid(hier Ölsäurediethanolamid)			
Ölsäurediethanolamid (Wallamid OD/E)	2.00 - 15.00	3.00 - 10.00	4.50 - 6.00
Ethanol	2.00 - 20.00	4.00 - 15.00	5.00 - 12.00
Wasser (destilliert)	5.00 - 50.00	10.00 - 40.00	15.00 - 35.00
NH ₄ NO ₃	0.01 - 5.00	0.05 - 1.50	0.05 - 1.20

[0064] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Diese schränken die Anmeldung jedoch in keinsten Weise ein.

Beispiele

Beispiel 1: System H_2O /Ethanol - Diesel - NH_4 Oleat/Ölsäure/TEGO® SMO V

[0065] Das erste System mit biogenen tensidischen und gefrierpunktniedrigenden Komponenten H_2O /Ethanol - Diesel (Aral) - NH_4 Oleat/Ölsäure(65%neutr.)/TEGO® SMO V, mit $\psi = 0.36$; $\delta = 0.67$; $\alpha = 0.70/0.80/0.90$ (Gew.-% H_2O 15.8/10.8/5.4) und entsprechenden γ -Werten $\gamma = 0.175/0.16/0.16$ wurde an der Fakultät für Maschinenbau Universität Karlsruhe (TH) im Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. U. Spicher in einer Reihe motorischer, optischer und numerischer Untersuchungen erforscht (Eckert, P., Numerical and Experimental Investigation of Water Introduction into DI Diesel Engine Combustion, Forschungsberichte aus dem Institut für Kolbenmaschinen 2/2008 Karlsruhe: Logos Berlin. 134 (2008), ISBN 978-3-8325-1951-3).

[0066] Bei diesen Untersuchungen wurden einerseits die Emissionen eines Dieselmotors im Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff und mit Mikroemulsionskraftstoffen mit variierenden Wasseranteilen verglichen und der Einfluss der Variationen der innermotorischen Parameter auf Dieseldieselkraftstoff- und Mikroemulsionskraftstoff-Betrieb. Besonderes zu unterstreichen ist die positive Auswirkung des Mikroemulsionskraftstoffs auf den Ruß-NOx-trade-off in Verbindung mit dem Einsatz unterschiedlicher innermotorischer Maßnahmen. Der Ruß-NOx-trade-off kann mit wasserhaltigem Mikroemulsionskraftstoff durchbrochen und die Wirkung der Variation der innermotorischen Parameter verstärkt werden.

[0067] Variation der Abgasrückführrate (AGR-Rate): Im Weiteren wird der Einfluss der innermotorischen Maßnahmen auf die Schadstoffemissionen diskutiert. 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 Zeldovic NO absenken. Die Abgasrückführrate kann bis zu 40 % gesteigert werden, wobei die Emissionen des Rußes, der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids im Dieseldieselbetrieb zunehmen. Kombiniert man Mikroemulsionsbetrieb mit Abgasrückführung, wird mit steigendem Wassergehalt des Mikroemulsionskraftstoffs der Toleranzbereich des Ruß-NOx-Trade-Off erheblich breiter und die AGR-Rate kann signifikant erhöht werden. In der Fig. 8 sind die Ruß- und NOx-Emissionen im Dieseldiesel- 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 NOx-Ausstoßes.

[0068] Die Güte des Verbrennungsprozesses lässt sich an den Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids ablesen. Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit der HC- und CO-Emissionen vom Wassergehalt der Mikroemulsion und der AGR-Rate. Im Vergleich zum Dieseldieselbetrieb (rote Kreise) ist ein relativer Anstieg der HC-Emissionen um maximal bis zu 25% und der CO-Emissionen um bis zu 80% zu verzeichnen. Aufgrund der Abgasrückführung herrschen im Brennraum tiefere Temperaturen. Wasserzugabe führt zu einer weiteren Temperaturabsenkung und Verschlechterung des Ablaufes der Verbrennungsreaktionen, was an den steigenden HC- und CO-Emissionen ersichtlich ist. Dennoch lässt sich die Rußbildung weiterhin, wahrscheinlich mit dem vermehrten Auftreten der OH-Radikale, zurückdrängen.

[0069] Aus dem CO_2 -Ausstoß, unter Berücksichtigung der anderen Kohlenstoffquellen wie HC und CO, kann der Kraftstoffverbrauch abgeschätzt werden. Fig. 10 zeigt die Abhängigkeit der CO_2 -Emissionen von der AGR-Rate. Bemerkenswert sind die extrem tiefen CO_2 -Werte, die mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit 15.8 Gew.-% Wasser erreicht werden, und teilweise die Werte des reinen Diesels erreichen. Die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe liegen im Vergleich zu reinem Dieseldiesel relativ niedrig. Die Erhöhung der CO-Emissionen ist zwar signifikant, kann aber unter Berücksichtigung der Größenordnung die gesamte Kohlenstoffbilanz nicht wesentlich beeinflussen. Es zeigt sich eine klare Tendenz der Verbrauchsminderung der energetisch äquivalenten Masse der kohlenstoffhaltigen Komponenten des Kraftstoffs im Vergleich zu reinem Dieseldieselkraftstoff mit steigendem Wasseranteil in einer Mikroemulsion als Kraftstoff. Einspritzdruckvariation: Als nächstes wurde der Einfluss des Einspritzdruckes auf das Emissionsverhalten des Motors im Dieseldiesel- und Mikroemulsionsbetrieb untersucht. Die Erhöhung des Einspritzdruckes beeinflusst die Penetrationslänge des Einspritzstrahls, es wird eine höhere Einspritztiefe erreicht und somit eine bessere Ausnutzung des Luftvolumens im Brennraum. Die verbesserten Oxidationsbedingungen führen zur Minderung der Rußbildung. Die Variation des Einspritzdruckes wurde in zwei Betriebspunkten bei einer Drehzahl von 1175 min^{-1} und einem effektiven Mitteldruck von $p_e = 0.8/1.2 \text{ MPa}$ untersucht.

[0070] Fig. 11 zeigt die Emissionen des Rußes und der Stickoxide bei einem effektiven Mitteldruck von $p_e = 0.8 \text{ MPa}$ in Abhängigkeit des Einspritzdruckes. Die Dieseldiesellinie 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. Durch bessere Verteilung des Kraftstoffs im Brennraum mit steigender Penetrationslänge wird das

im Kraftstoff enthaltene Wasser beim Verdampfen homogenere Verteilung der Tieftemperaturbereiche erzielen. **[0071]** In Fig. 12 sind die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids in Abhängigkeit des Raildrucks aufgetragen. Es ist ein gegenläufiges Verhalten mit der Mikroemulsion mit 15.8 Gew.-% Wasser zu beobachten. Während die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe bei hohen Einspritzdrücken unter den Werten des Diesels liegen, steigen die Kohlenmonoxidemissionen um das 3.5-Fache an. Anscheinend verläuft der radikalische Abbau der Kohlenwasserstoffketten relativ gut ab, die tiefe Verbrennungstemperatur verlangsamt die im letzten Reaktionsschritt erfolgende Oxidation des Kohlenmonoxids zum Kohlendioxid.

[0072] Die Emissionen des Kohlendioxids (Fig. 12 unten) erreichen in einigen Betriebspunkten die Werte des reinen Diesels, was auf einen identischen Kraftstoffverbrauch der Kohlenwasserstoffe hindeutet. Die Erhöhung der CO₂-Emissionen mit zunehmendem Wassergehalt der Mikroemulsionen ist auf die kleineren Heizwerte der Kraftstoffe zurückzuführen.

[0073] Der Einfluss der Variation des Einspritzdruckes bei einem höheren Lastpunkt mit 1.2 MPa effektivem Mitteldruck und ohne Piloteinspritzung zeigt eine geringere Rußreduktion im Mikroemulsionsbetrieb (Fig.13, links). Bei tieferen Einspritzdrücken wird eine geringe Zunahme des Rußausstoßes mit steigendem Wassergehalt im Mikroemulsionskraftstoff beobachtet. Ab einem Einspritzdruck von 1100 bar sinken die Rußemissionen mit mikroemulgiertem Kraftstoff unter die Diesel-Kennlinie. Letztendlich bei einem Einspritzdruck von 1700 bar steigen die Rußemissionen mit Mikroemulsionen über die Werte im Dieseldieselbetrieb. Die NO_x-Emissionen (Fig.13, rechts) werden mit steigendem Wasseranteil des Mikroemulsionskraftstoffs unabhängig vom Einspritzdruck geringfügig abgesenkt. Der Ruß-NO_x-Trade-Off lässt sich in diesem Betriebszustand auch mit Mikroemulsionskraftstoff verstärkt beobachten, was zum Teil mit einer längeren Einspritzzeit und schlechterer Gemischbildung im Brennraum erklärt werden kann. Der Ausstoß der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids ist in der Fig. 14 als Funktion des Einspritzdruckes und des Wassergehalts in mikroemulgierten Kraftstoffen dargestellt. Mit einem Wasseranteil von 15.8 Gew.-% gelingt es, die HC-Emissionen bei hohen Einspritzdrücken von über 1100 bar um 10 bis 30% im Vergleich zum Dieseldieselkraftstoff herabzusetzen. Die spezifischen Emissionen des Kohlenmonoxids liegen im Dieseldieselbetrieb und im Betrieb mit Mikroemulsionen mit geringeren Wasseranteilen auf einem Minimum, im Mikroemulsionsbetrieb mit 15.8 Gew.-% Wasser ist ein drastischer Anstieg des CO-Ausstoßes zu verzeichnen. Eine für die Oxidation des Kohlenmonoxids nicht ausreichend hohe Verbrennungstemperatur erklärt den Anstieg der Emissionen. Der Einsatz eines Oxidationskatalysators würde auch in diesem Fall die Emissionen minimieren.

[0074] Die CO₂-Emissionen (Fig. 15) werden in diesem Betriebszustand mit Mikroemulsionskraftstoffen abgesenkt, so dass der Verbrauch kohlenstoffhaltiger Masse ungefähr dem Verbrauch des Dieseldieselkraftstoffs entspricht oder erniedrigt wird.

[0075] Einspritzbeginnvariation: Bei homogener Gemischaufbereitung wird der Einspritzbeginn so gewählt, dass genügend Zeit für die Durchmischung von Kraftstoff und Luft zur Verfügung steht. Das Ziel ist eine möglichst homogene Verteilung von Kraftstoff und Luft ohne Anlagerung von Kraftstoff an einer Verbrennungswand, um gute Emissionen und niedrige Rußemissionen zu erzielen. Die Variation des Einspritzbeginns des Kraftstoffs in die Brennkammer wird in Grad des Kurbelwellenwinkels gemessen, wobei als Null der Punkt definiert ist, in dem der Kolben den oberen Totpunkt erreicht. Wie man den Diagrammen in Fig. 16 entnehmen kann, zeigt die Dieseldieselkennlinie 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 Dieseldieselkraftstoff erreichten Werte. Die Gesamtbilanz zeigt eine Minderung des Ruß-NO_x-Trade-Offs.

[0076] Bei der Einspritzbeginnvariation steigen die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids, besonders bei späterem Einspritzbeginn. Die Zeit, die für die Gemischbildung zur Verfügung steht, ist in diesem Fall nicht ausreichend, so dass in den fetten, kraftstoffreichen Zonen die Verbrennung unvollständig abläuft und das Abgasverhalten des Motors negativ beeinflusst (Fig. 17).

[0077] Die Emissionen des Kohlenstoffdioxids im Mikroemulsionsbetrieb zeigen die tiefsten Werte bei einem Einspritzbeginn bei -11°KW und -5°KW. Der Einspritzbeginn bei -5°KW wurde auch für die oben beschriebene Variation des Einspritzdruckes gewählt, bei der die Erhöhung der CO₂-Emissionen besonders moderat ausfällt (Fig. 18). Interessant ist, dass auch bei der späteren Einspritzung die CO₂-Werte abgesenkt werden können, was aber im Einklang mit den drastisch gestiegenen Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids steht.

[0078] Beispiel 2: System H₂O/Ethanol - Diesel - Ethanolamin/Ölsäure/Walloxen OA 20

[0079] Untersuchungen des Systems H₂O/Ethanol - Diesel (Aral) - Ethanolamin/Oleat/Ölsäure(55 % neutr.)/Walloxen OA 20 mit $\alpha = 0.80/0.70$; ($\square$ 13.12(≈13)/19.69(≈20) Gew.-% Wasser) $\psi = 0.20$; $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.11$ wurden am

Forschungsinstitut Fahrzeugtechnik der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH) unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. G. Zikoridse durchgeführt. Die Auswertung von Abgasuntersuchungen und Analyse der Partikel wurden von Dr. U. Hofmann durchgeführt.

[0080] Die Untersuchungen sind an einem Motorenprüfstand mit folgender Konfiguration durchgeführt worden:

Versuchsmotor:

Typ:	DW12TED4/L4 FAP, Fa. PSA
Art:	4-Takt Dieselmotor
Zylinderzahl:	4
Hubraum:	2179 cm ³
Nennleistung:	97.5 kW bei 4000 min ⁻¹
Max. Drehmoment:	318 Nm bei 2000 min ⁻¹
Ausrüstung:	Abgasturbolader, Ladeluftkühlung
2. Belastungseinrichtung und Messtechnik	
Typ:	Gleichstrommaschine
Max. abnehmbare Leistung:	134 kW
Drehmoment:	350 Nm
Drehzahl:	9000 min ⁻¹
Prüfstandsautomatisierung:	CATS NT (Siemens)
Kraftstoffverbrauchsmesseinrichtung:	733 S (AVL)
Luftmassenmesser:	Sensyflow P
Abgasanalysatoren:	NO _x , NO: CLD 700 ht (Eco Physics)
	THC, CO, CO ₂ , O ₂ : Abgasmesssystem Advance Optima, (ABB)
Schwärzungszahlmessgerät:	Smokemeter 415S (AVL)
Gravimetrische Partikelmessung:	Microtrol 3 (Nova MMB)
Partikelanzahl und -größenverteilung:	SMPS 3936 (TSI)

[0081] In der Fig. 19 ist der Verlauf der Volllastkennlinie des Motors abgebildet und die für die Versuche angefahrenen Betriebspunkte. Die Punkte wurden so gewählt, dass das gesamte Kennfeld sowohl im Niederlastbereich als auch im Volllastbereich annähernd abgedeckt wird.

[0082] Die Versuche wurden mit Diesel als Referenzkraftstoff, mit Diesel-Tensid Gemisch und mit Mikroemulsionskraftstoffen mit zwei unterschiedlichen Wasseranteilen von 13 und 20 Gew.-% durchgeführt. Die Zugabe der Tensidmischung EthanolaminOleat/Ölsäure(55 % neutr.)/Walloxen OA 20 $\delta = 0.67$ und $\gamma = 0.11$ zum Dieseldieselkraftstoff sollte die Auswirkung der tensidischen Komponenten auf das Abgasverhalten des Motors klären. In allen angefahrenen Betriebspunkten mit unterschiedlichen Kraftstoffen wurde der Motor ohne den Einsatz der Abgasnachbehandlungssysteme betrieben. Anschließend wurde im Mikroemulsionsbetrieb die Zusammensetzung des Abgases unter Verwendung eines Dieseloxydationskatalysators (DOC) überprüft. Im Folgenden werden die prozentualen Abweichungen der gemessenen Emissionswerte mit unterschiedlichen Kraftstoffarten von den Referenzmessungen mit Dieseldieselkraftstoff betrachtet (20-28). Die genauen Konzentrationen der Emissionen sind in Fig. 29-36 angegeben.

[0083] Die Messungen der Ruß-Emissionen mit einem Schwärzungszahlmessgerät lieferten die erwarteten Ergebnisse (Fig. 20). Schon bei Zugabe der Tensidmischung zum Dieseldieselkraftstoff wurde eine Minderung der Rußemissionen um bis zu 64% im Vergleich zum Dieseldieselkraftstoff erreicht. Diese Ergebnisse können mit der Reduktion der Rußemissionen durch die Beimischung des Biodiesels, in dessen molekularer Struktur zwei Sauerstoffatome enthalten sind, verglichen werden (Cheng, A. S. et al., Int. J. Engine Res. 7(4):297-347 (2006); Kegl, B., NO_x and Particulate Matter (PM) Emissions Reduction Potential by Biodiesel Usage p. 3310-3316 (2007)).

[0084] Die eingesetzten Tenside stellen Derivate der Ölsäure dar mit einem ähnlichen oder höheren Sauerstoffgehalt als Biodiesel.

[0085] Die höchste Reduktion der Schwärzungszahl (bis zu 97 %) wird mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit einem Wassergehalt von 20 Gew.-% erreicht. Der Einsatz eines Dieseloxydationskatalysators zeigt keinen Einfluss auf den Schwärzungsgrad.

[0086] Die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen der Partikelemissionen zeigen einen entscheidenden Unterschied zu den Schwärzungszahlmessungen. Während die Zugabe des Tensidgemisches zum Dieseldieselkraftstoff eine nur insignifikante Änderung der Partikelmasse mit sich bringt, steigt die Partikelmasse im Mikroemulsionsbetrieb ohne den Oxydationskatalysator im Niederlastbereich rasant an (Fig.21). Zum Beispiel zeigt die Mikroemulsion mit 20 Gew.-%

Wasser im ersten Betriebspunkt bei einer Drehzahl von 3000 min^{-1} und einem Drehmoment von 30 Nm eine Zunahme der Partikelmasse von 184 % im Vergleich zum Dieseldieselkraftstoff. Bei den Betriebspunkten im höheren Lastbereich wird auch mit Mikroemulsionskraftstoff eine Reduktion der Partikelmasse beobachtet. Wird der Motor mit dem Oxidationskatalysator betrieben, erfolgt im Mikroemulsionsbetrieb eine Abnahme der Partikelmasse. Die ersten Rückschlüsse, die aus diesen Messungen gezogen werden können, deuten auf einen Anstieg der Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe hin, die im Oxidationskatalysator minimiert werden. Dies erklärt auch die Minderung der Partikelmasse bei den Rollprüfstanduntersuchungen. Das untersuchte Fahrzeug ist serienmäßig mit einem Oxidationskatalysator ausgerüstet.

[0087] Die emittierte Partikelmasse besteht aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen. Die Hauptbestandteile der organischen Substanzen sind Ruß (Kohlenstoff), unverbrannter oder nur unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl. Zu den anorganischen Substanzen zählen Sulfate, Wasser und Metallverbindungen. Bei den Metallverbindungen handelt es sich sowohl um Späne und Rostpartikeln, die direkt aus dem Motor bzw. der Abgasleitung stammen, als auch um Überreste von Kraftstoff- und Schmierölderivaten. Der prozentuale Anteil dieser Stoffe an der gesamten Partikelmasse ist von vielen Parametern abhängig. Neben konstruktiven Parametern wie Brennraumform und Ausführung der Einspritzanlage gehören hierzu der Betriebspunkt (Last und Drehzahl), die Kraftstoff- und Schmierölqualität sowie der Verschleißzustand des Motors (Wachter, F. and Cartellieri, W. P., Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW Dieselmotoren, in 8. Int. Wiener Motorensymposium 1987., VDI Verlag: Düsseldorf. p. 206-239 (1987)).

[0088] Die auf den Filtern gesammelten Partikeln wurden von Dr. U. Hofmann in einem Extraktionsverfahren (Fig. 22) analysiert. Als erstes wird aus dem Filter die lösliche organische Fraktion (SOF, soluble organic fraction) mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die Filter gewogen und aus der Massendifferenz die SOF-Menge ermittelt. Der Extraktionsrückstand wird in weiteren Schritten mit Isopropanol und Wasser behandelt. Damit lässt sich die Menge der löslichen anorganischen Rückstände (SIOF, soluble inorganic fraction), zu denen lösliche Salze wie Sulfate, Nitrate, Carbonate, Acetate usw. und entsprechende Säuren zählen, bestimmen. Der unlösliche Rückstand (ISF, insoluble fraction) besteht dann aus Ruß, Metallen oder Metalloxiden.

[0089] In Fig. 23 sind die prozentualen Abweichungen der Masse der extrahierten löslichen organischen Verbindungen im Vergleich zum Referenzwert der Emissionen im Dieseldieselbetrieb dargestellt. Unabhängig vom Betriebspunkt wird die Zunahme der SOF im Mikroemulsionsbetrieb beobachtet. Mit dem Oxidationskatalysator lassen sich die Emissionen der unverbrannten Kohlenwasserstoffe signifikant herabsetzen. Im Einklang mit der ermittelten Reduktion des Schwärzungsgrades (Fig. 24) stehen die Ergebnisse der Reduktion der unlöslichen Rückstände (ISF) im Mikroemulsionsbetrieb sowohl mit, als auch ohne den Dieseldioxidationskatalysator. Mit dem Dieseldioxidationskatalysator lässt sich die Menge der unlöslichen Rückstände, vermutlich des Rußes, noch weiter minimieren. Die prozentual niedrigere Absenkung der unlöslichen Rückstände als die Absenkung des Schwärzungsgrades und die signifikant höhere Absenkung der unlöslichen Partikel mit dem Oxidationskatalysator, deutet auf das Vorhandensein der höheren schwerlöslichen Kohlenwasserstoffe hin, die im Oxidationskatalysator abgebaut werden (Shah, S. D. et al., p. 5070-5076 (2007)).

[0090] Die Emissionen der löslichen anorganischen Komponenten steigen bereits bei der Zugabe der Tensidmischung zum Dieseldieselkraftstoff (Fig. 25). Die zugegebenen Tenside enthalten Stickstoff, der bei der Oxidation bei hohen Verbrennungstemperaturen vermutlich lösliche Nitrate bildet, die in Form von SIOF emittiert werden. Beim Einsatz des mikroemulgierten wasserhaltigen Kraftstoffs steigt die Masse der löslichen anorganischen Spezies mit steigendem Wassergehalt an. Wahrscheinlich laufen die Reaktionen, bei denen anorganische Salze (Asche, die als unerwünschtes Reaktionsprodukt aus der metallischen Oxidschicht auf der Oberfläche der Brennkammer, aus den Verunreinigungen des Dieseldieselkraftstoffs usw. besteht) gebildet werden, in Anwesenheit des Wassers bevorzugt ab. Die im heißen Abgas vermutlich als annähernd trockene kristalline oder amorphe Partikel emittierten Salze dienen auch als Kondensationskeime für Wasser und niedere polare Kohlenstoffverbindungen und werden im Oxidationskatalysator nur teilweise abgebaut.

[0091] Die Messungen des Ausstoßes der unverbrannten Kohlenwasserstoffe sind eindeutig (Fig. 26). Je niedriger die Last, desto mehr HC's werden im Mikroemulsionsbetrieb gebildet. Im Betriebspunkt $n = 1200 \text{ min}^{-1}$, $M = 88 \text{ Nm}$ zeigt der Oxidationskatalysator in Verbindung mit dem Mikroemulsionskraftstoff mit 20 Gew.-% Wasser eine ungenügende Reduktion der HC-Emissionen. Wahrscheinlich wird die Betriebstemperatur des Oxidationskatalysators aufgrund der verminderten Temperatur des Abgases unterschritten, was mit den Ergebnissen der Messungen der Kohlenmonoxidemissionen bekräftigt wird (Fig. 27).

[0092] Die Stickoxidemissionen lassen sich mit den wasserhaltigen mikroemulgierten Kraftstoffen bei hohen Lasten von 2 bis zu 25% reduzieren (Fig. 28). Im Niederlastbereich wird eine erhebliche Steigung der NO_x -Werte beobachtet. Zum Teil ist diese Steigung durch die Erhöhung des Stickstoffanteils im Kraftstoff erklärbar. Die Bildung des thermischen NO muss aufgrund der tieferen Verbrennungstemperaturen weitgehend minimiert sein, daher kommt wahrscheinlich der radikalische NO-Bildungsmechanismus zum Tragen.

[0093] Die Motorische Untersuchungen des Systems H_2O /Ethanol-Diesel- NH_4 Oleat/Ölsäure/TEGO® SMO V sind in den nachfolgenden Tabellen A-D die des des Systems H_2O /Ethanol-Diesel-Ethanolamin/Ölsäure/Walloxen OA 20

sind in Fig. 30-37 zusammengefasst.

Tabelle A: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselmotorkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel(Referenz)→ME 5.4Gew.%H₂O→ME 10.8Gew.%H₂O→ME 15.8Gew.%H₂O) bei der Variation der Abgasrückführate. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, $p_e = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	FSN	NO _x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO ₂ [kg/h]
Diesel	1171	95.5	0.63	0.032	7.107	12	0.043	6.538
Diesel	1175	101.6	9.49	0.067	4.605	11	0.055	6.540
Diesel	1175	101.8	14.63	0.095	3.220	12	0.079	6.478
Diesel	1175	96.7	20.29	0.231	2.022	12	0.117	6.491
Diesel	1175	97	24.21	0.480	1.292	12	0.174	6.410
Diesel	1175	99.7	30.05	1.660	0.709	13	0.333	6.427
ME 5.4%	1174	94.2	5.28	0.011	6.090	13	0.089	7.367
ME 5.4%	1174	90.7	9.42	0.012	4.809	13	0.105	7.481
ME 5.4%	1174	94.5	15.08	0.018	3.185	13	0.128	7.275
ME 5.4%	1174	88.6	19.49	0.027	2.193	13	0.165	7.195
ME 5.4%	1174	85.8	24.68	0.092	1.253	13	0.246	7.004
ME 5.4%	1172	94	29.02	0.280	0.927	14	0.432	7.050
ME 5.4%	1169	89.6	34.46	1.766	0.669	14	0.990	6.774
ME 5.4%	1167	93.8	39.62	4.863	0.556	13	3.989	6.682
ME 10.8%	1175	102.4	0.26	0.011	8.285	12	0.104	8.126
ME 10.8%	1175	93.6	9.62	0.012	4.574	13	0.104	7.087
ME 10.8%	1175	99.9	15.14	0.015	3.290	13	0.133	6.952
ME 10.8%	1175	94.8	20.01	0.020	2.079	14	0.169	6.743
ME 10.8%	1175	105.1	24.97	0.039	1.304	15	0.261	6.803
ME 10.8%	1175	96.9	29.53	0.093	1.027	15	0.354	6.917
ME 10.8%	1175	105.2	34.83	0.539	0.737	17	0.637	6.564
ME 10.8%	1175	99.9	39.83	2.567	0.655	17	2.081	6.809
ME 15.8%	1172	94.2	5.14	0.013	5.547	10	0.189	7.376

EP 2 253 692 A1

(fortgesetzt)

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	FSN	NO_x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO_2 [kg/h]
ME 15.8%	1173	88.1	9.57	0.011	4.480	11	0.177	6.852
ME 15.8%	1176	103.8	14.88	0.020	2.614	12	0.246	6.561
ME 15.8%	1176	98.2	19.39	0.020	1.806	13	0.289	6.487
ME 15.8%	1176	99.7	24.67	0.031	1.237	14	0.442	6.942
ME 15.8%	1176	92.9	29.97	0.038	0.946	15	0.534	6.700
ME 15.8%	1176	96.8	34.8	0.180	0.781	18	0.806	6.570
ME 15.8%	1176	84.4	39.86	1.263	0.681	25	2.220	6.474

Tabelle B: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel(Referenz)→ME 5.4Gew.%H₂O→ME 10.8 Gew.%H₂O→ME 15.8 Gew.% H₂O) bei der Variation des Einspritzbeginns. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min⁻¹, p_e = 0.8 MPa, Pilot und Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	[KW]	FSN	NO_x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO_2 [kg/h]
Diesel	1175	97.6	25.03	-11	0.342	1.974	12	0.303	6.403
Diesel	1175	102.8	24.64	-7	0.372	1.618	13	0.195	6.520
Diesel	1175	93.6	24.64	-3	0.493	1.201	13	0.148	6.515
Diesel	1175	100.7	24.9	1	0.598	0.837	14	0.122	6.506
ME 5.4%	1174	91.1	24.93	-11	0.080	1.744	14	0.423	6.622
ME 5.4%	1173	93	25.43	-7	0.084	1.297	13	0.345	7.058
ME 5.4%	1173	95.4	24.43	-3	0.081	1.161	13	0.210	6.920
ME 5.4%	1173	89.1	24.48	1	0.127	1.080	14	0.290	7.658
ME 5.4%	1172	88.6	24.31	5	0.288	0.915	18	0.624	7.155
ME 10.8%	1175	96.2	23.8	-11	0.032	2.459	15	0.319	6.713
ME 10.8%	1175	94.9	24.83	-7	0.038	1.515	15	0.249	6.700
ME 10.8%	1175	101	25.33	-3	0.037	1.180	15	0.236	6.734
ME 10.8%	1175	96	24.63	1	0.067	1.103	17	0.319	6.880
ME 10.8%	1175	104.4	24.57	5	0.172	0.994	26	0.716	6.941
ME 15.8%	1172	85.7	24.53	5	0.113	1.011	35	1.081	6.527

EP 2 253 692 A1

(fortgesetzt)

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	[°KW]	FSN	NO_x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO_2 [kg/h]
ME 15.8%	1172	95.4	24.73	1	0.054	1.103	20	0.631	6.962
ME 15.8%	1172	94.4	24.19	-3	0.022	1.282	14	0.389	6.980
ME 15.8%	1172	96.1	23.63	-7	0.016	1.833	12	0.379	7.622
ME 15.8%	1172	87.7	24.57	-11	0.017	2.134	11	0.416	6.837
ME 15.8%	1172	88.2	24.54	-11	0.018	2.082	11	0.437	6.869

Tabelle C: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieselmotorkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel(Referenz)→ME 5.4Gew.-% H_2O →ME 10.8 Gew.-% H_2O →ME 15.8 Gew.-% H_2O) bei der Variation des Raildrucks. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 0.8$ MPa, Pilot und Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	p_{Rail} [bar]	FSN	NO_x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO_2 [kg/h]
Diesel	1176	98.2	0.63	720	0.179	3.661	13	0.064	7.111
Diesel	1176	99	9.49	960	0.072	4.901	12	0.063	6.690
Diesel	1176	103.3	14.63	1200	0.04	6.472	12	0.063	6.868
Diesel	1176	93.3	20.29	1440	0.033	7.666	12	0.053	6.722
Diesel	1174	99.8	24.21	1680	0.031	9.247	50	0.076	6.885
ME 5.4%	1174	99.2	30.05	1680	0.017	8.547	16	0.087	6.572
ME 5.4%	1168	100.3	5.28	1440	0.021	7.378	17	0.093	6.807
ME 5.4%	1178	100.5	9.42	1200	0.022	6.077	18	0.088	6.896
ME 5.4%	1178	99.8	15.08	960	0.026	4.714	19	0.095	7.166
ME 5.4%	1180	104.5	19.49	720	0.057	3.182	20	0.117	7.291
ME 10.8%	1175	99.7	24.68	720	0.032	3.137	15	0.142	7.614
ME 10.8%	1175	99	29.02	960	0.011	4.465	13	0.111	7.245
ME 10.8%	1175	99.7	34.46	1440	0.006	6.838	12	0.105	6.782
ME 10.8%	1175	93.5	39.62	1680	0.011	8.188	12	0.093	6.903
ME 15.8%	1175	81.9	0.26	1680	0.013	6.471	9	0.140	5.820
ME 15.8%	1174	86.4	9.62	1440	0.015	6.333	10	0.182	6.918
ME 15.8%	1172	94.2	15.14	1200	0.013	5.547	10	0.189	7.376

EP 2 253 692 A1

(fortgesetzt)

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	p_{Rail} [bar]	FSN	NO_x [g/kWh]	HC [ppm]	CO [g/kWh]	CO_2 [kg/h]
ME 15.8%	1174	90.5	20.01	960	0.017	4.456	12	0.176	7.307
ME 15.8%	1172	86.9	24.97	720	0.042	3.184	14	0.236	7.921

Tabelle D: Abgasemissionen und motorischen Parameter im Betrieb des Motors mit Dieseldieselkraftstoff und mikroemulgierten Kraftstoff mit Variation des Wassergehalts (Diesel(Referenz)→ME 5.4 Gew.-% H_2O →ME 10.8 Gew.-% H_2O →ME 15.8 Gew.-% H_2O) bei der Variation des Raildrucks. 1-Zylinder Dieselmotor, Actros-Baureihe, OM 450, Drehzahl 1175 min^{-1} , $p_e = 1.2 \text{ MPa}$, Haupteinspritzung (TU Karlsruhe).

Kraftstoff	n [U/min]	M_D [Nm]	AGR [%]	p_{Rail} [bar]	FSN	NO_x [g/kWh]	HC [ppm]	[g/kWh]	CO_2 [kg/h]
Diesel	1173	138.8	0.88	960	0.087	5.298	9	0.003	10.528
Diesel	1170	150.1	1.02	1200	0.079	6.767	10	0.003	10.301
Diesel	1172	146.4	0.98	1440	0.057	8.064	11	0.003	10.216
Diesel	1173	154	0.92	1680	0.036	9.370	10	0.003	10.256
ME 5.4%	1174	150.8	0.91	960	0.098	5.169	10	0.004	10.432
ME 5.4%	1174	144.6	1.03	1200	0.072	6.406	10	0.003	10.015
ME 5.4%	1171	146.4	0.97	1440	0.058	7.600	13	0.003	9.550
ME 5.4%	1169	139.2	1.04	1680	0.049	9.185	10	0.003	9.570
ME 10.8%	1173	150	0.25	960	0.099	4.934	14	0.028	10.044
ME 10.8%	1174	148.6	0.21	1200	0.061	6.726	13	0.002	10.337
ME 10.8%	1174	148.9	0.27	1440	0.044	7.443	11	0.002	9.183
ME 10.8%	1174	149.1	0.28	1680	0.037	9.125	8	0.002	9.891
ME 15.8%	1173	139.5	0.92	1680	0.043	9.025	7	0.023	9.848
ME 15.8%	1174	153.8	1.13	1440	0.051	7.732	8	0.002	10.312
ME 15.8%	1174	155.5	1.04	1200	0.066	6.233	9	0.034	10.420
ME 15.8%	1174	155	1.02	960	0.114	4.843	11	0.120	11.033

Patentansprüche

1. Bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend mindestens aus 5 bis 50 Gew.-% einer wässrigen Komponente (A), die ein Alkohol-Wassergemisch ist, 45 bis 90 Gew.-% einer hydrophoben Komponente (B), die einen oder mehrere als Kraft-, Treib- oder Brennstoff einsetzbare Stoffe, jedoch mindestens einen Kraftstoff auf Mineralölbasis und/oder mindestens einen auf pflanzlichen Ölen oder deren Derivaten basierenden und/oder durch Fischer-Tropsch Synthese hergestellten Kraft-, Heiz-

oder Brennstoff enthält,

3,0 bis 25 Gew.-% einer ionischen Tensidkomponente (C) und

0 bis 10 Gew.-% einer nichtionischen Tensidkomponente (D),

wobei der Gehalt an (C) größer als der von (D) ist und wobei die Mikroemulsion gleichzeitig eine kontinuierliche wässrige Phase und eine kontinuierliche hydrophobe Phase aufweist.

2. Mikroemulsion nach Anspruch 1, die in einem Temperaturbereich von mindestens 60 bis 90°C und bei einem Druck von 1 bis 2500 bar einphasig ist.

3. Mikroemulsion nach Anspruch 1 oder 2, die weiterhin Salze und Additive (E) enthält, wobei vorzugsweise

(i) der Gehalt an (E) 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05-1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05-1,2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mikroemulsion, beträgt und/oder

(ii) (E) ausgewählt ist aus Ammoniumsalzen organischer und/oder anorganischer Säuren und Harnstoffderivaten, besonders bevorzugt Ammoniumsalze organischer und/oder anorganischer Säuren sind, ganz besonders bevorzugt Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat und/oder Ammoniumacetat sind.

4. Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei

(i) die wässrige Komponente (A) einen Alkoholgehalt von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mikroemulsion, aufweist und/oder der Alkohol ausgewählt ist aus C₁₋₂₀ verzweigten und/oder unverzweigten Alkanolen und Alkenolen und/oder mehrwertigen Alkoholen und Mischungen derselben, wobei vorzugsweise der Alkohol Ethanol ist;

(ii) der Kraftstoff auf Mineralölbasis ausgewählt ist aus der Gruppe von Ottokraftstoff (einschließlich Benzin mit einer Oktanzahl 91-98), Dieseldieselkraftstoff, Schweröl, Kerosin, Petroleum und Heizöl und der auf pflanzlichen Ölen oder deren Derivaten basierenden Kraft-, Heiz- oder Brennstoff ausgewählt ist aus Biodiesel, Rapsölmethylester (RME) und/oder Bioöl und/oder in der Fischer-Tropsch Synthese hergestellten Kraft-, Heiz- oder Brennstoff FT-Fuel wie z. B. BTL oder GTL ist;

(iii) die ionische Tensidkomponente (C) ionische Tenside ausgewählt aus Salzen von C₆₋₃₀ verzweigten und/oder unverzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren und Salzen von C₆₋₃₀ Alkylaminen und Mischungen derselben, insbesondere Ammoniumsalze der Fettsäuren und die Alkylcarboxylate oder -Nitrate der Alkylamine enthält, und/oder der Gehalt von (C) von 3 bis 25 Gew.-% beträgt;

(iv) die nichtionische Tensidkomponente (D) nichtionische Tenside ausgewählt aus Fettsäureaminpolyglykolether umfassend N-alkylsubstituierte C₆₋₃₀ Fettsäureamine mit einem aus 2 bis 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten N-Polyglykoletherrest, Fettsäureamide umfassend Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (R-C=O)-NR'R" (wobei R einen gesättigten oder teilweise ungesättigten C₆₋₃₀ Alkylrest darstellt und R' und R" unabhängig voneinander H, ein C₁₋₄, Alkyl- oder Hydroxyalkylrest oder ein von 2 - 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten abgeleiteter Polyglykoletherrest ist), Sorbitanfettsäureester umfassend Sorbit mit wenigstens einem C₆₋₃₀ verzweigten und/oder unverzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäurerest und optional mit einem von 1 bis 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten abgeleiteten Polyglykoletherrest, Ethoxylate (E) und/oder Propoxylate (P) von Alkoholen umfassend Verbindung der Struktur (C_i(E/P))_j mit i= 6 - 30 und j= 1 - 10 und Kombinationen derselben.

5. Mikroemulsion nach Anspruch 4, wobei

(i) die hydrophobe Komponente (B) als eine Komponente Dieseldieselkraftstoff oder Biodiesel enthält,

(ii) das ionische Tensid (C), ausgewählt ist aus Ammoniumsalzen, oder kurzkettiges Alkylammoniumsalz einer C₆₋₃₀ Fettsäure;

(iii) das nichtionische Tensid ein Fettsäureaminpolyglykolether oder Sorbitanfettsäureester ist;

(iv) die Mikroemulsion elektrisch leitfähig und/oder thermodynamisch stabil und/oder temperaturstabil ist.

6. Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, die (i) ein Gemisch aus 5 bis 40 Gew.-% Wasser und 1 bis 20 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 50 bis 90 Gew.-% Diesel, Biodiesel oder BTL als Komponente (B), ein Salz aus 3,0 bis 25 Gew.-% Fettsäure und 0,1 bis 2,5 Gew.-% Ammoniak als Komponente (C), und 0 bis 10 Gew.-% C₆₋₃₀ Aminpolyglykolether oder Sorbitanfettsäureester als Komponente (D) umfasst; oder

(ii) ein Gemisch aus 5 bis 40 Gew.-% Wasser und 2 bis 15 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 50 bis 90 Gew.-% Diesel als Komponente (B), ein Salz aus 3,0 bis 20 Gew.-% Ölsäure und 0,5 bis 1,0 Gew.-% Ethanolamin

als Komponente (C), und 1.0 bis 10 Gew.-% Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad 2 Mol) als Komponente (D) umfasst; oder

(iii) ein Gemisch aus 5 bis 50 Gew.-% Wasser und 2 bis 12 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 50 bis 90 Gew.-% Biodiesel als Komponente (B), ein Salz aus 3,0 bis 20 Gew.-% Ölsäure und 0,5 bis 1,0 Gew.-% Ethanolamin als Komponente (C), und 1.0 bis 10 Gew.-% Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad 2 Mol) als Komponente (D) umfasst;

(iv) ein Gemisch aus 5 bis 50 Gew.-% Wasser und 2 bis 12 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 50 bis 90 Gew.-% BTL als Komponente (B), ein Salz aus 3,0 bis 20 Gew.-% Ölsäure und 0,5 bis 1,0 Gew.-% Ethanolamin als Komponente (C), und 1.0 bis 10 Gew.-% Oleylaminpolyglykolether (Ethoxylierungsgrad 2 Mol) als Komponente (D) umfasst; oder

(v) ein Gemisch aus 5 bis 50 Gew.-% Wasser und 2 bis 12 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 50 bis 90 Gew.-% Diesel als Komponente (B), ein Salz aus 5,0 bis 20 Gew.-% Ölsäure und 0,2 bis 0,7 Gew.-% Ammoniak als Komponente (C), und 1.0 bis 10 Gew.-% Sorbitan Monooleat als Komponente (D) umfasst; oder

(vi) ein Gemisch aus 5 bis 50 Gew.-% Wasser und 8 bis 20 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 50 bis 90 Gew.-% Diesel als Komponente (B) und ein Salz aus 10 bis 25 Gew.-% Ölsäure und 0,5 bis 1,0 Gew.-% Ammoniak als Komponente (C) umfasst; oder

(vii) ein Gemisch aus 5 bis 35 Gew.-% Wasser und 2 bis 10 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 40 bis 80 Gew.-% Biodiesel als Komponente (B) und ein Salz aus 10 bis 25 Gew.-% Ölsäure und 0,4 bis 1,0 Gew.-% Ammoniak als Komponente (C) umfasst; oder

(viii) ein Gemisch aus 5 bis 50 Gew.-% Wasser und 2 bis 20 Gew.-% Ethanol als Komponente (A), 50 bis 90 Gew.-% Diesel als Komponente (B), ein Salz aus 3 bis 20 Gew.-% Ölsäure und 0,5 bis 2,0 Gew.-% Ethanolamin als Komponente (C), 1 bis 10 Gew.-% Ölsäurediethanolamid als Komponente (D) und 0,05 bis 0,7 Gew.-% Ammoniumnitrat als Komponente (E) umfasst.

7. Bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend mindestens aus einer wässrigen Komponente (A) umfassend 5 bis 50 Gew.-% Wasser und 2 bis 20 Gew.-% Ethanol, einer hydrophobe Komponente (B) umfassend 50 bis 90 Gew.-% Diesel, einer ionischen Tensidkomponente (C) umfassend ein Salz aus 1 bis 10 Gew.-% Ölsäure und 0,2 bis 1,0 Gew.-% Ethanolamin, einer nichtionischen Tensidkomponente (D) umfassend 2 bis 15 Gew.-% Ölsäurediethanolamid und eine Additiv/Salzkomponente (E) umfassend 0,01 bis 0,5 Gew.-% Ammoniumnitrat, wobei der Gehalt an (C) kleiner als der von (D) ist und wobei die Mikroemulsion gleichzeitig eine kontinuierliche wässrige Phase und eine kontinuierliche hydrophobe Phase aufweist.

8. Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, die ein Kraft- oder Brennstoff ist.

9. Verwendung der Mikroemulsion wie in Ansprüchen 1 bis 7 definiert,

(i) als Kraftstoff in Verbrennungskraftmaschinen, bevorzugt in Hubkolbenmotoren, Drehkolbenmotoren und Turbinenmotoren; und/oder

(ii) als Kraftstoff in Schubtriebwerken, bevorzugt in Strahltriebwerken, Turbinenstrahltriebwerken und Raketen-triebwerken; und/oder

(iii) als Brennstoff in Feuerungsanlagen, bevorzugt in Heizungsanlagen und Dampferzeugungsanlagen; und/oder

(iv) in Zündverfahren; und/oder

(v) in Sprengstoffen.

10. Emulgatorkonzentrat umfassend eine ionische Tensidkomponente (C), und eine nichtionische Tensidkomponente (D) wie in Ansprüchen 1 bis 7 definiert.

11. Emulgatorkonzentrat nach Anspruch 10, das zur Solubilisierung Anteile der hydrophoben Komponente (B) und/oder des Alkohols und/oder der wässrigen Komponente (A) wie in Ansprüchen 1 bis 7 definiert umfasst.

12. Verfahren zur Herstellung einer Mikroemulsion nach Ansprüchen 1 bis 7, umfassend das Vermischen des Emulgatorkonzentrats nach Anspruch 11 mit entsprechenden Mengen der wässrigen Komponente (A) und/oder der hydrophoben Komponente (B).

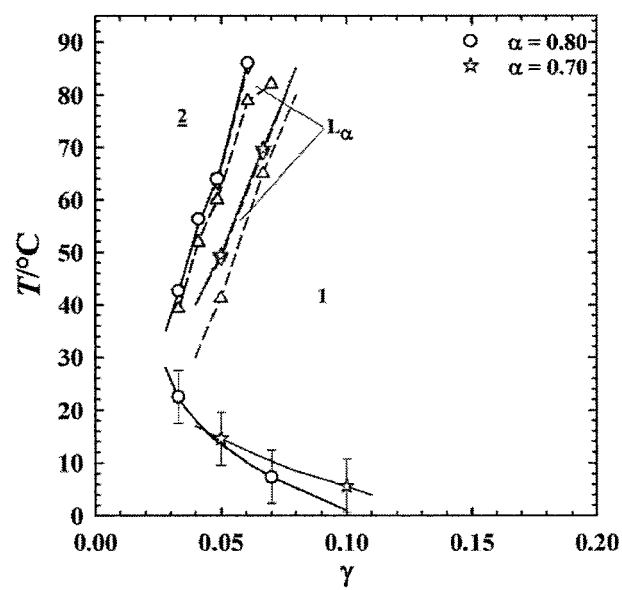


Fig.1

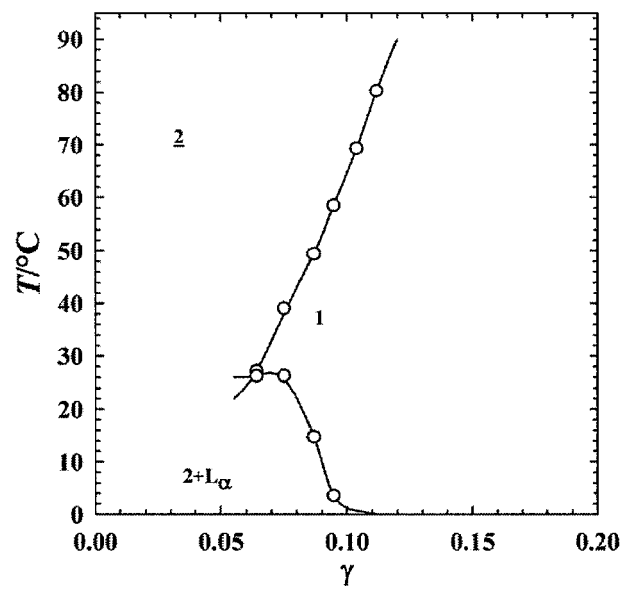


Fig.2

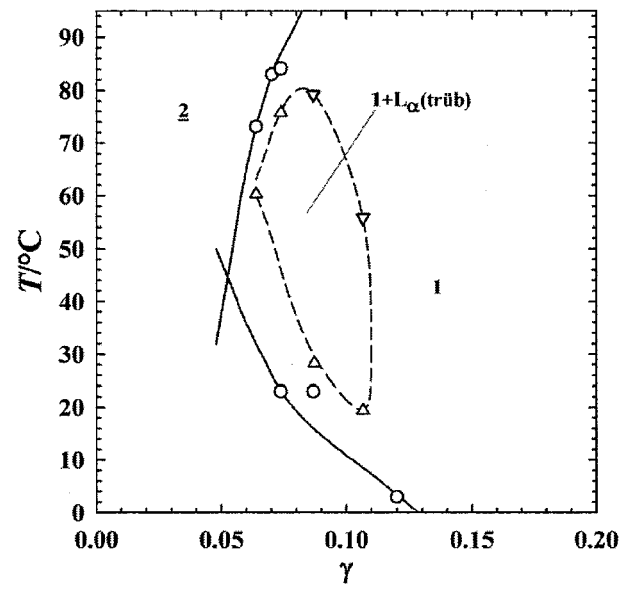


Fig.3

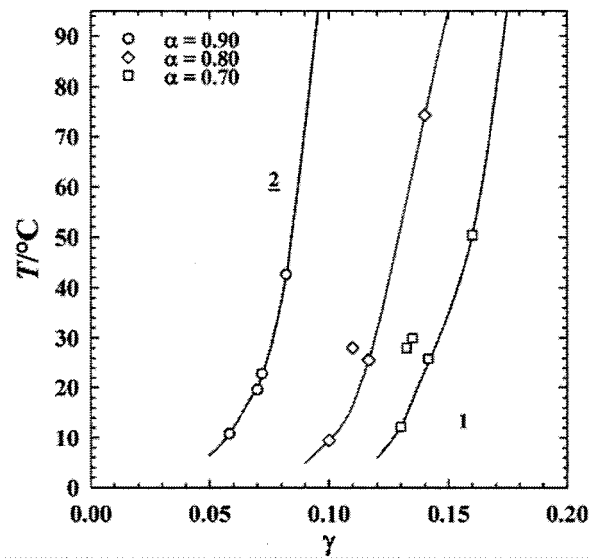


Fig.4

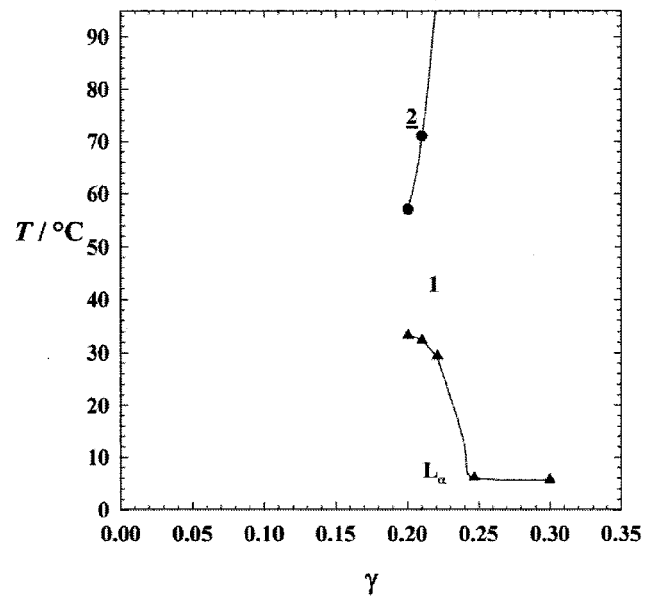


Fig.5

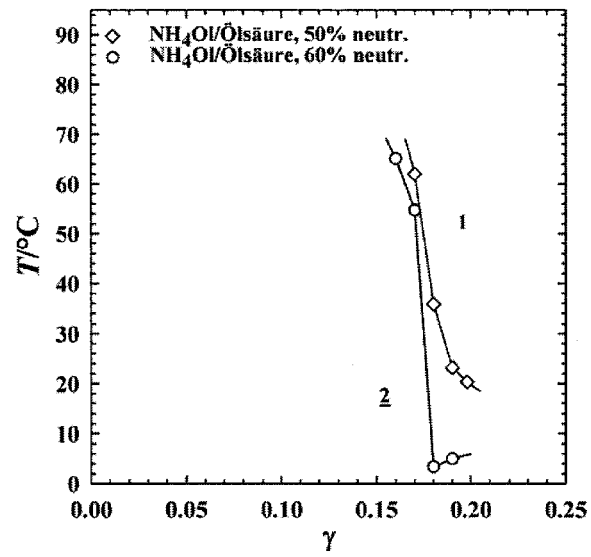


Fig.6

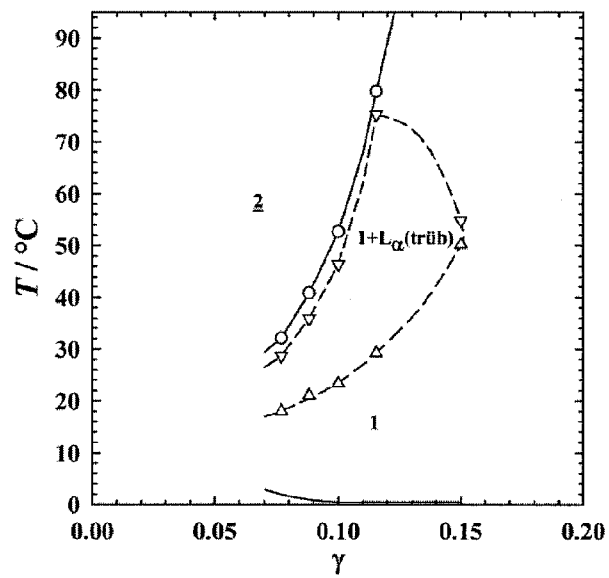


Fig.7

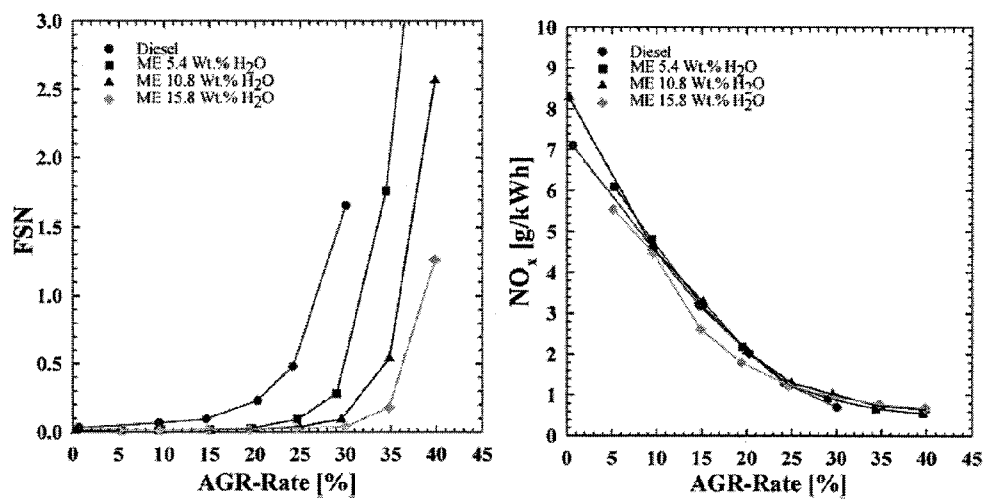


Fig.8

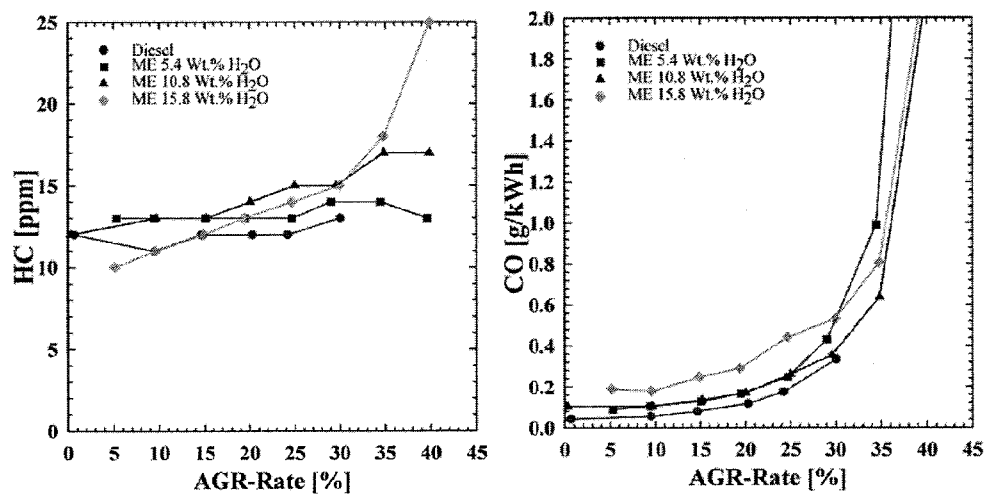


Fig.9

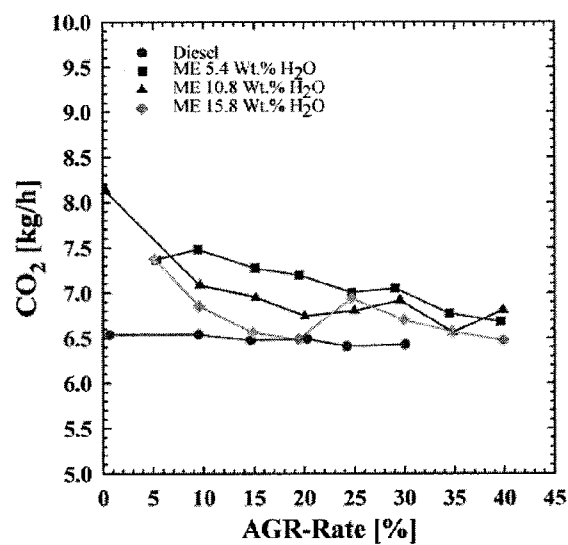


Fig.10

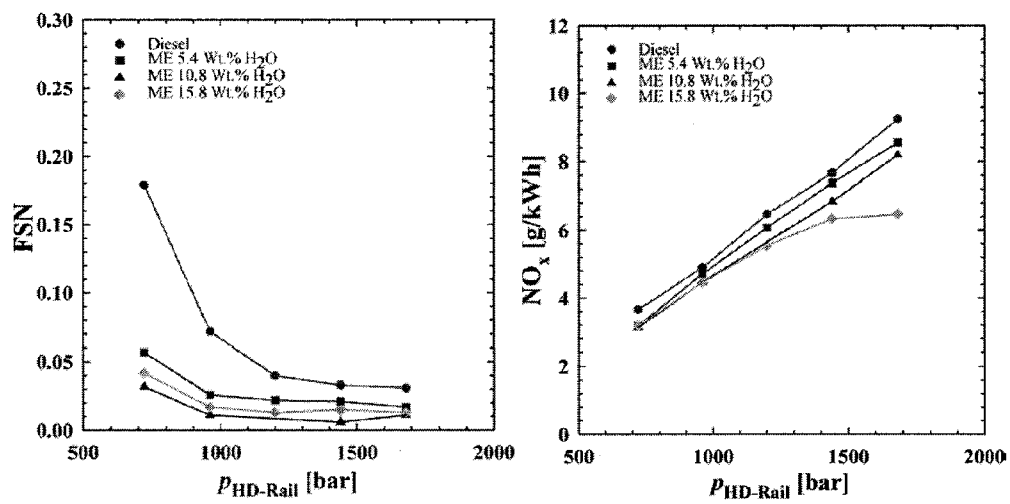


Fig.11

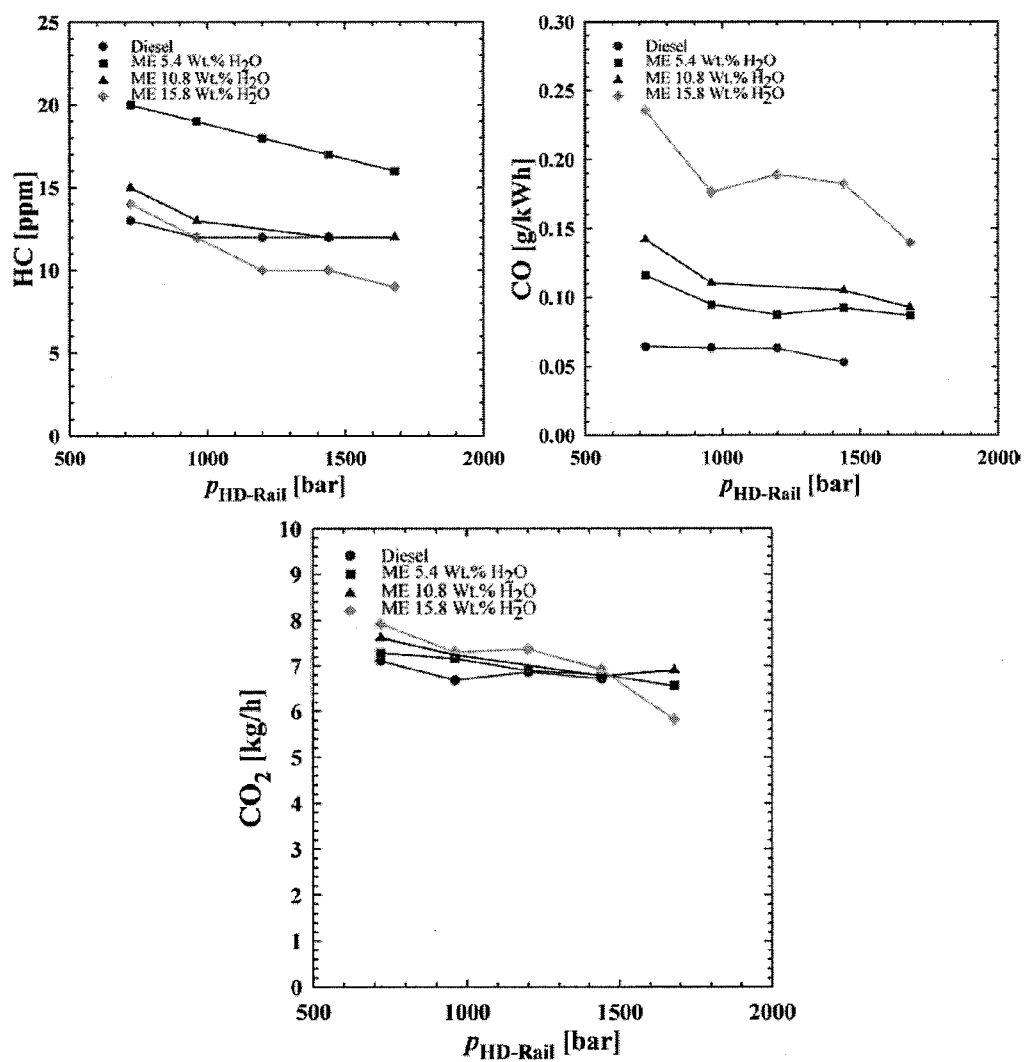


Fig.12

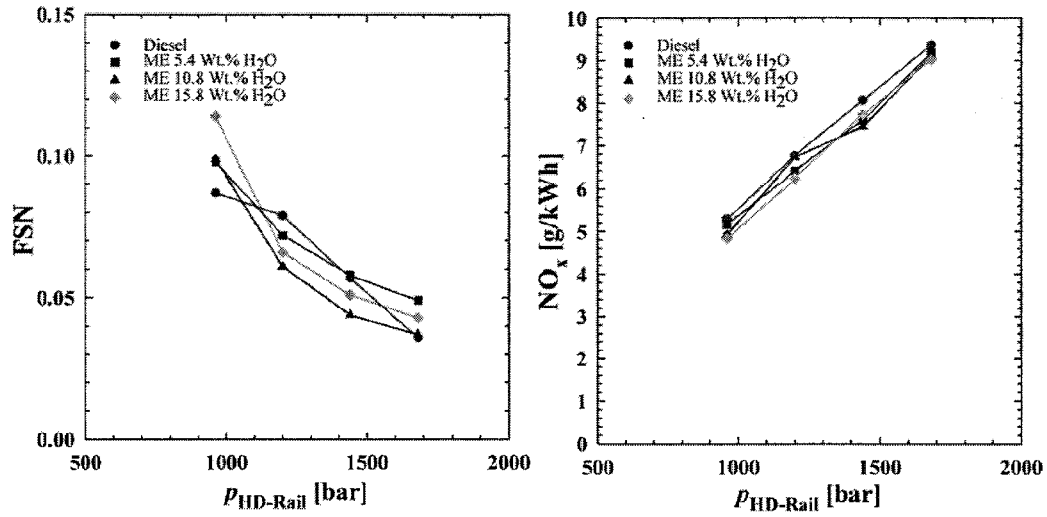


Fig.13

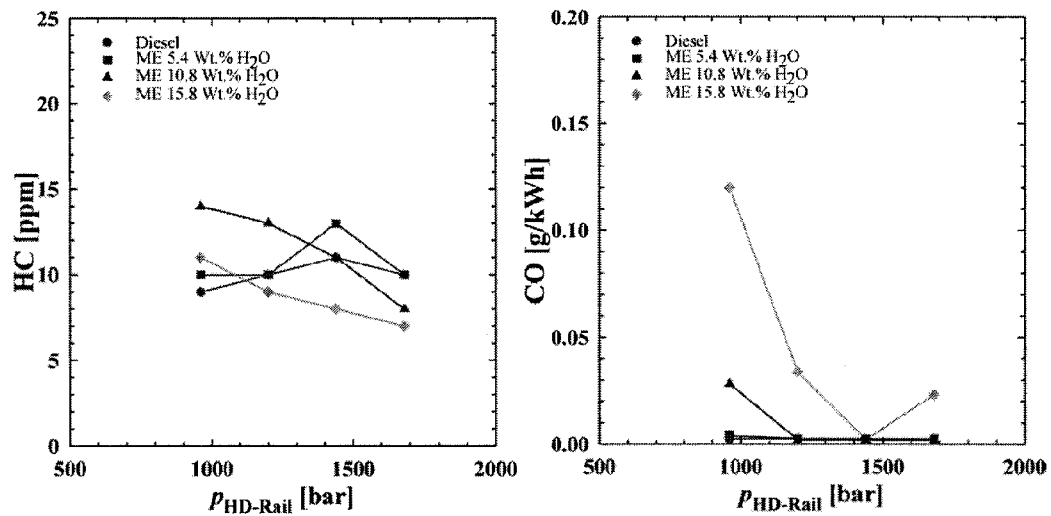


Fig.14

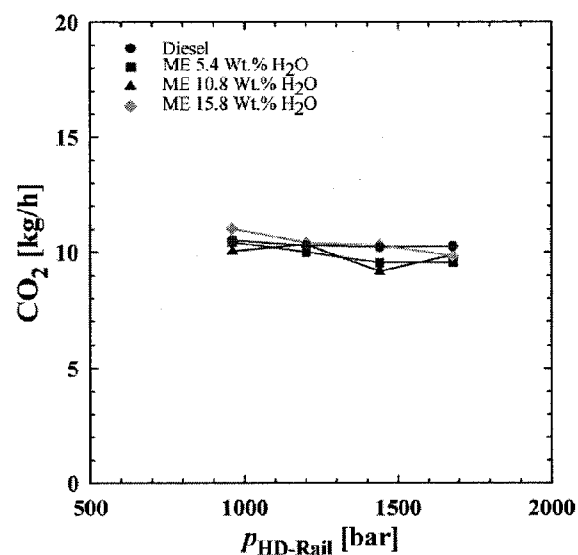


Fig.15

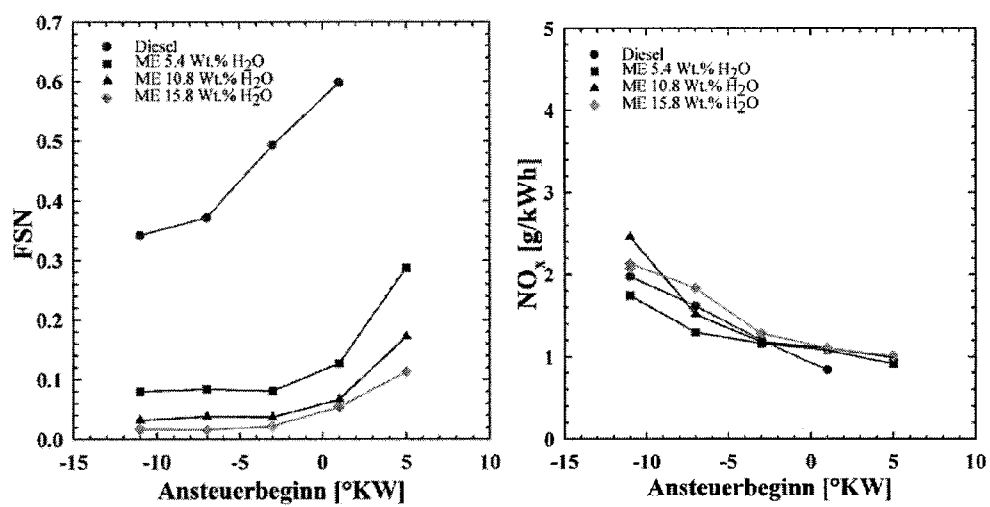


Fig.16

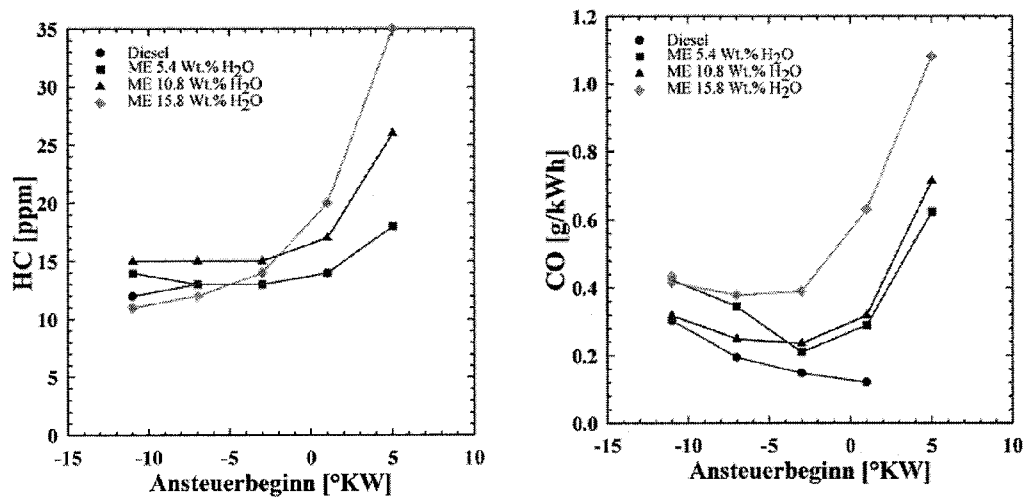


Fig.17

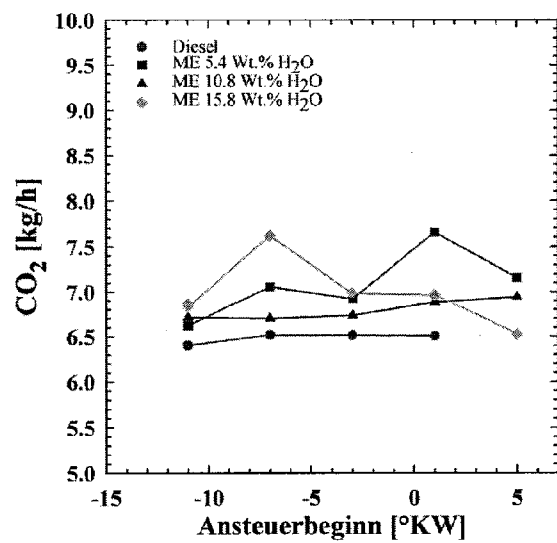
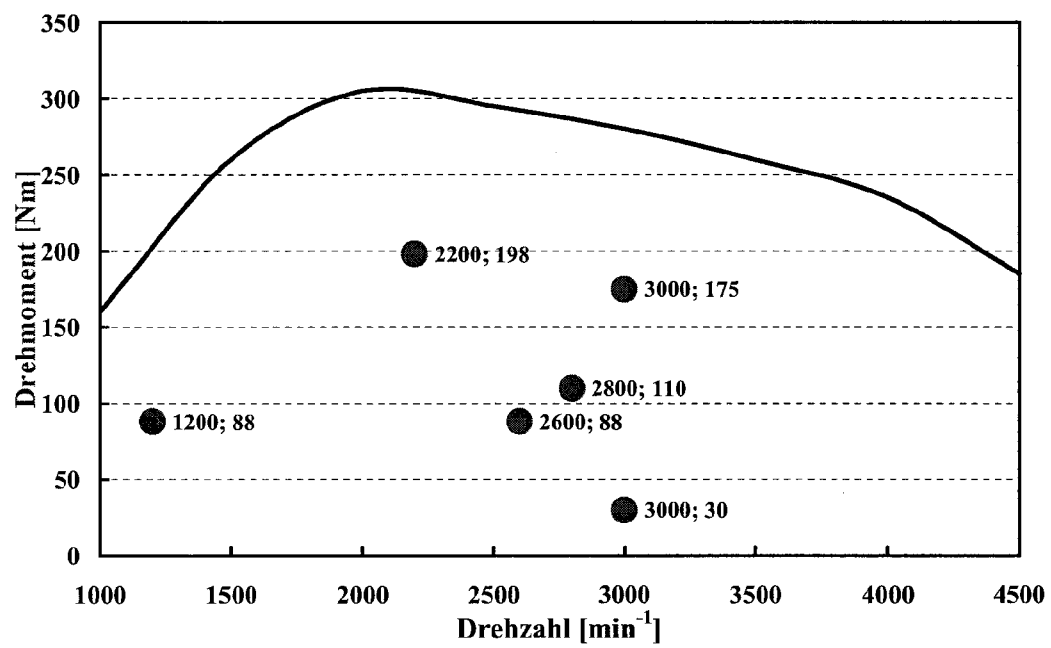


Fig.18

**Fig.19**

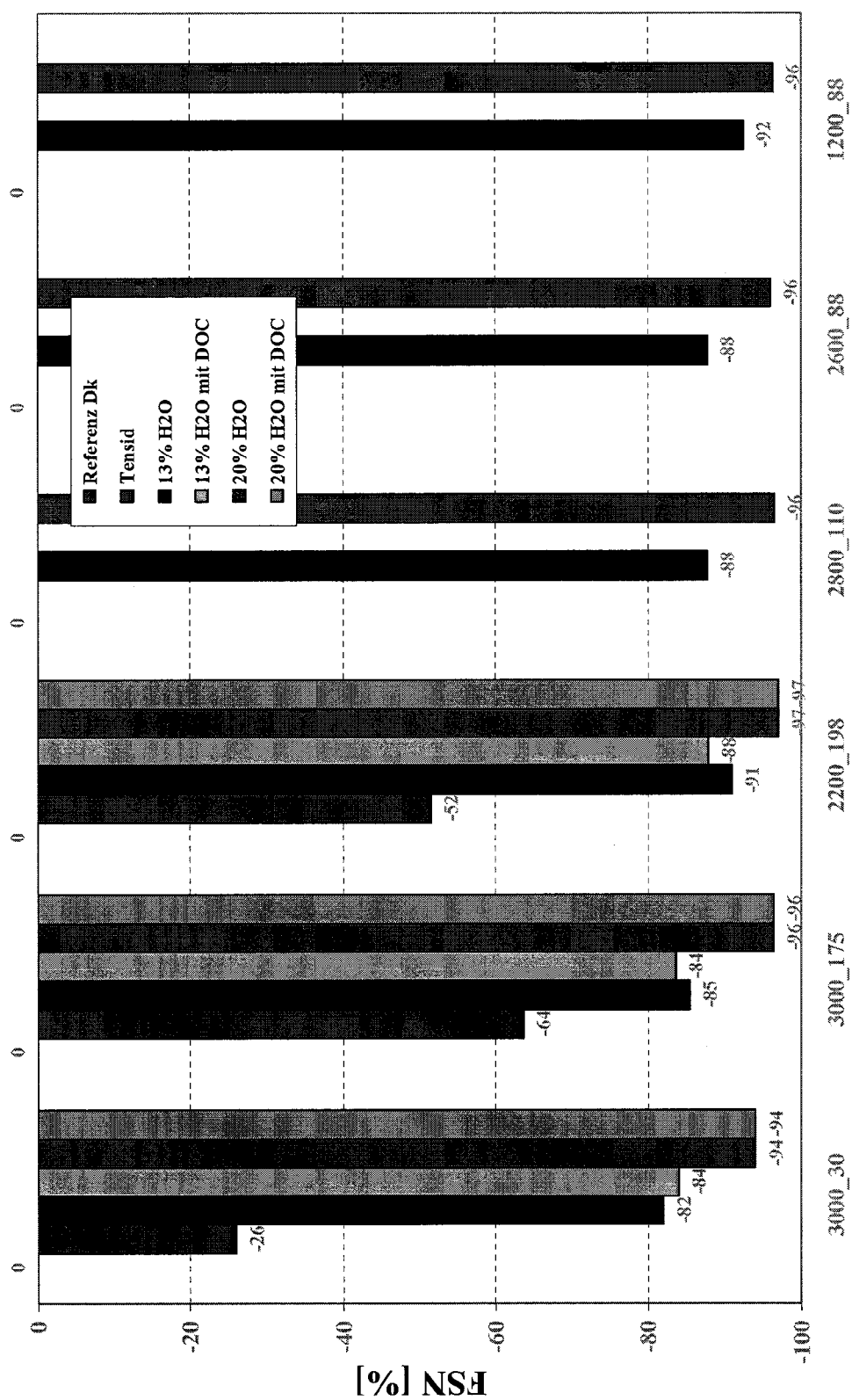


Fig.20

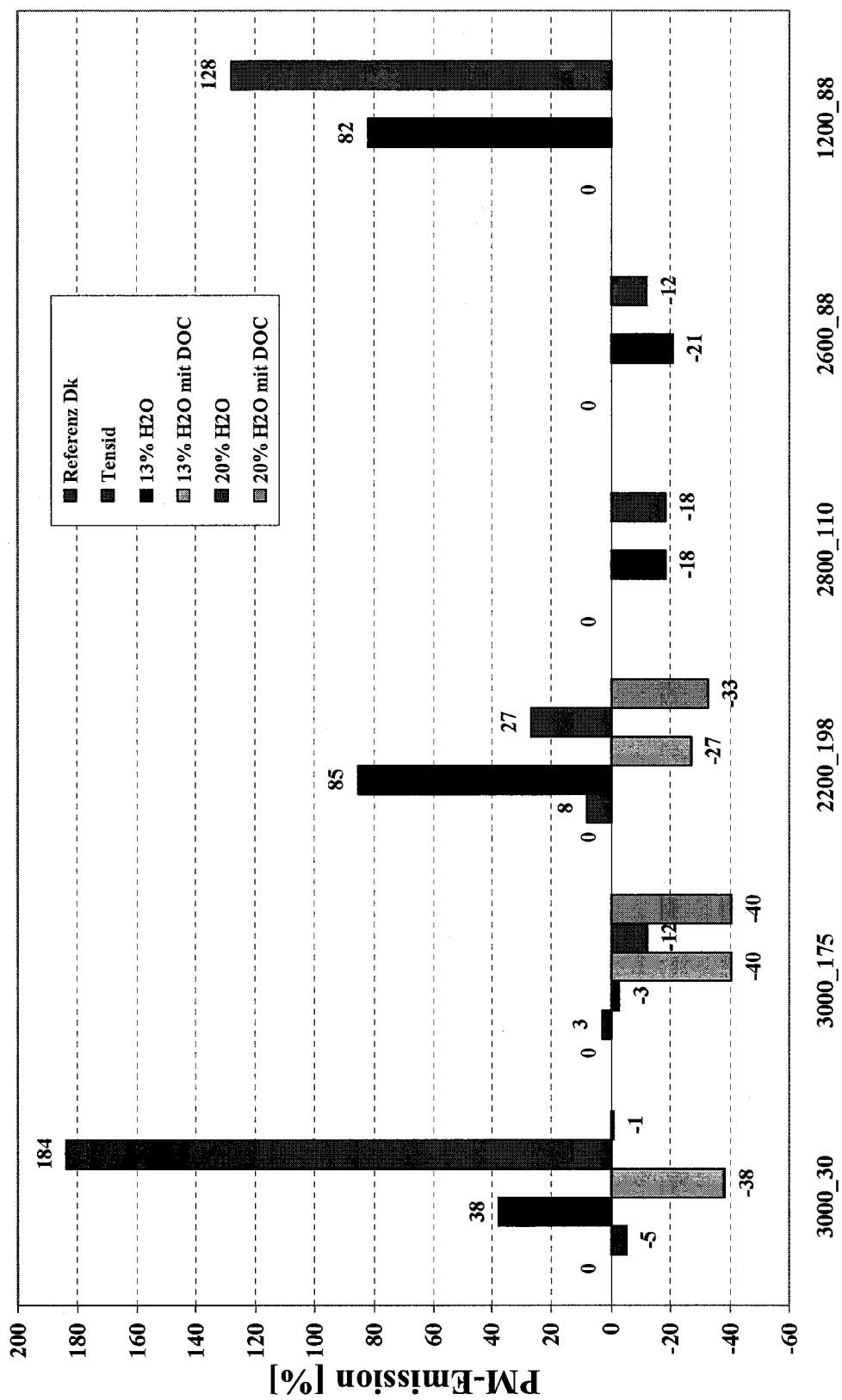


Fig.21

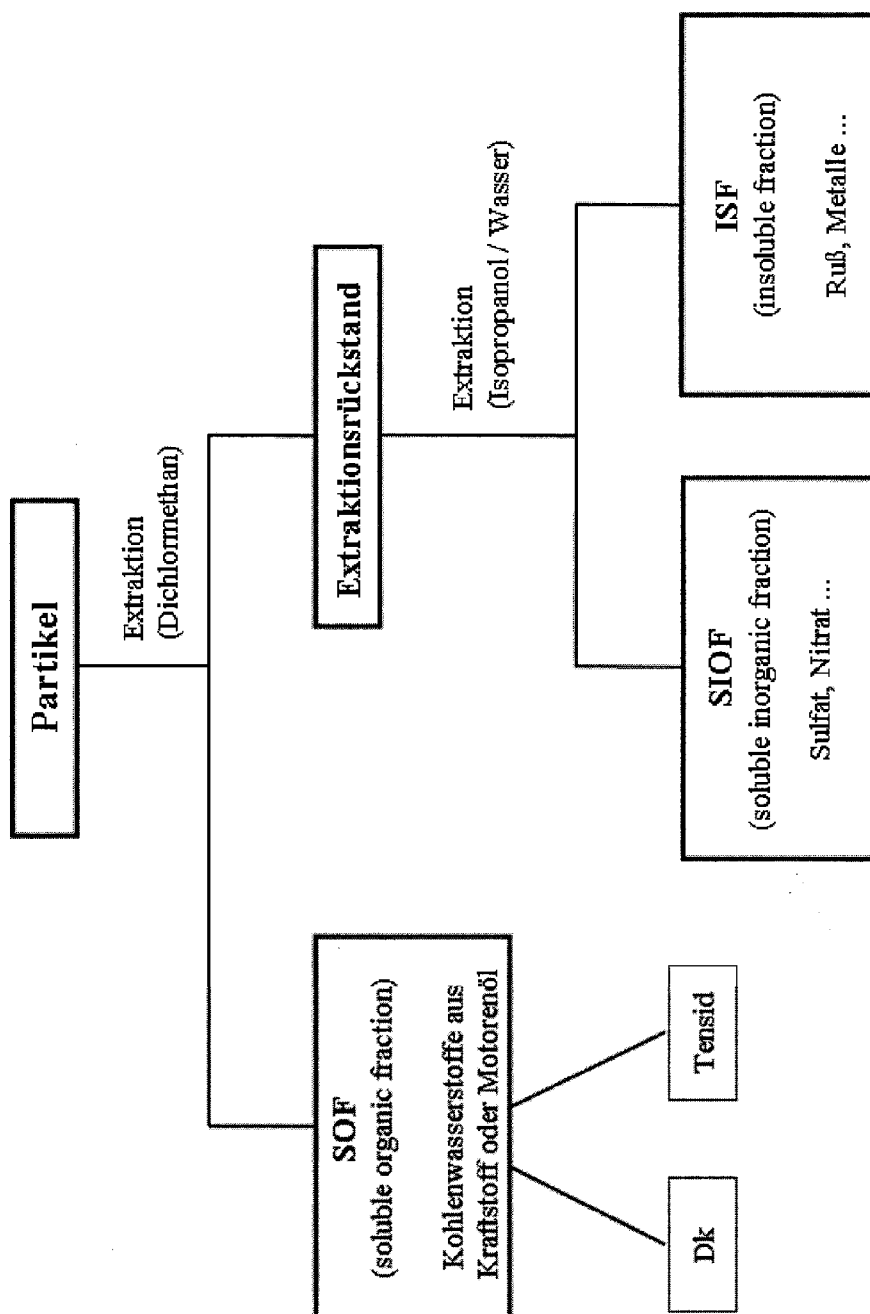


Fig.22

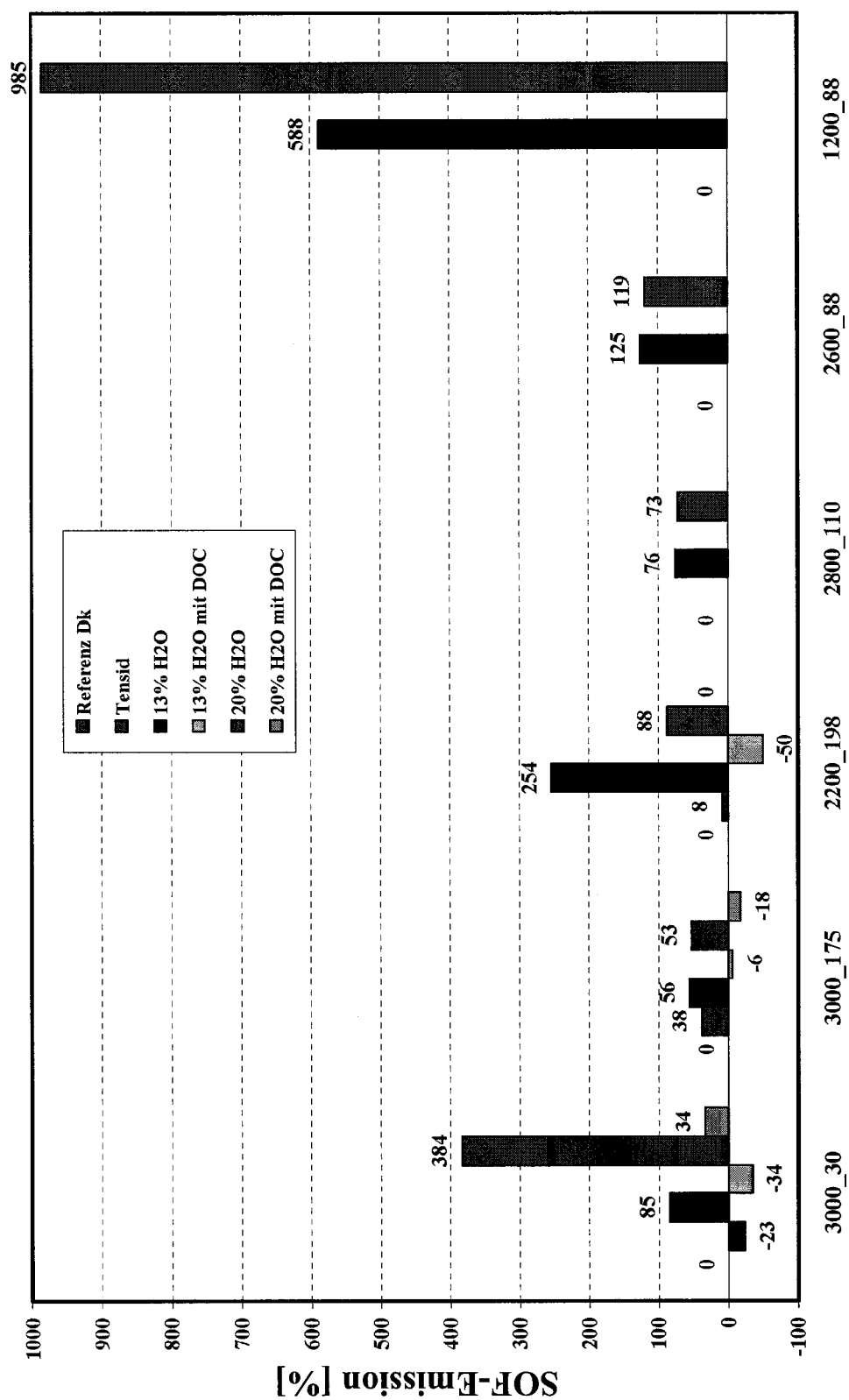


Fig.23

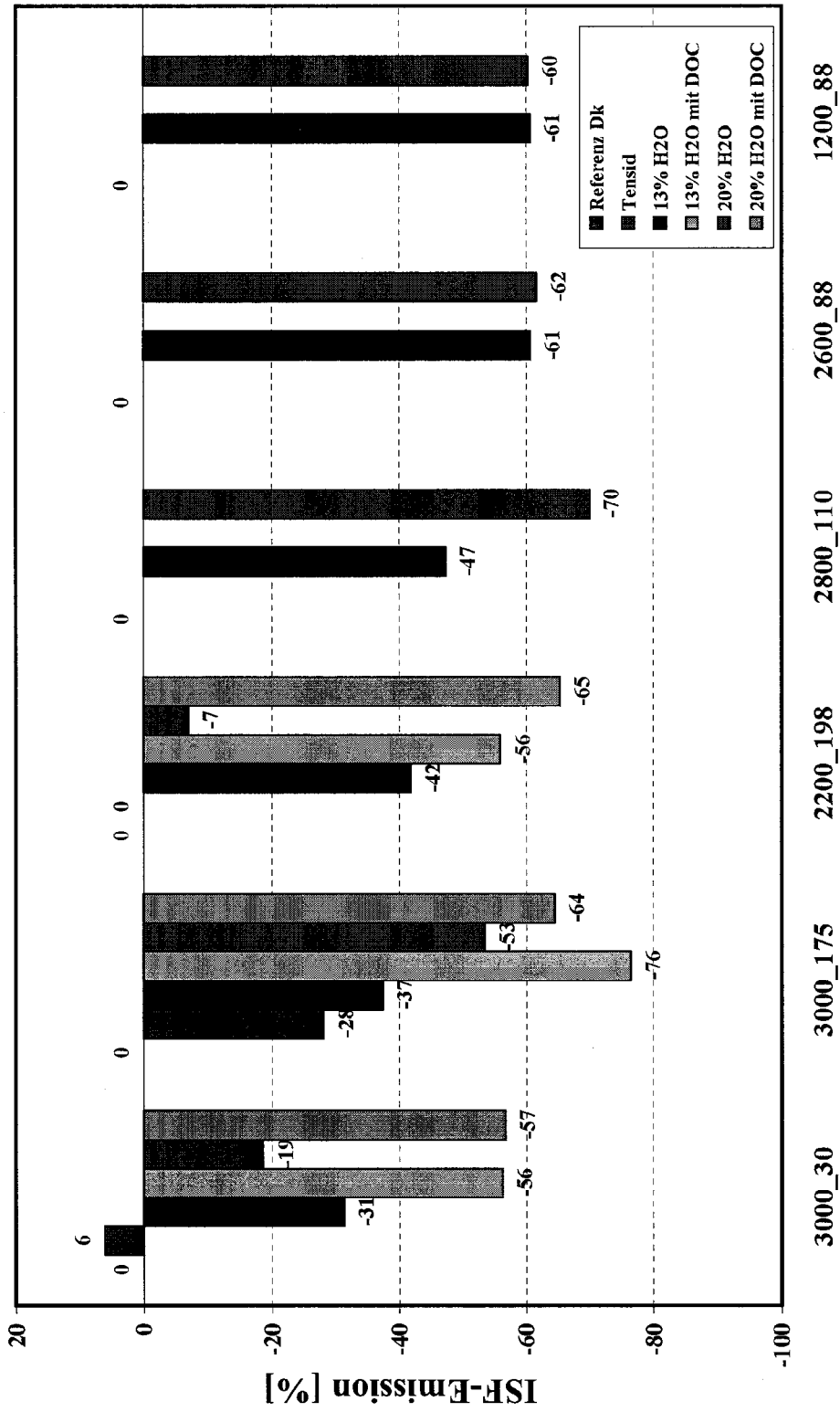


Fig.24

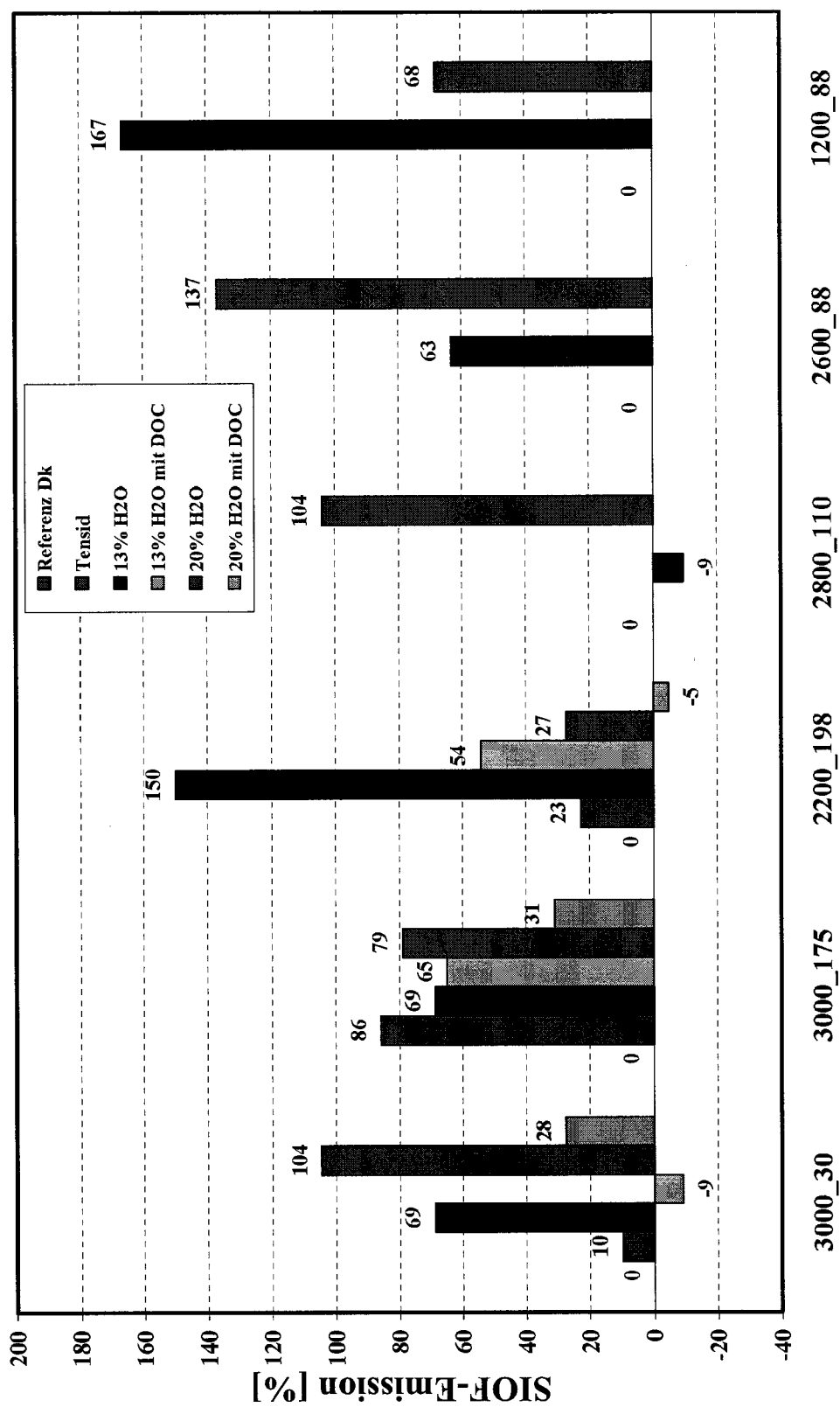


Fig.25

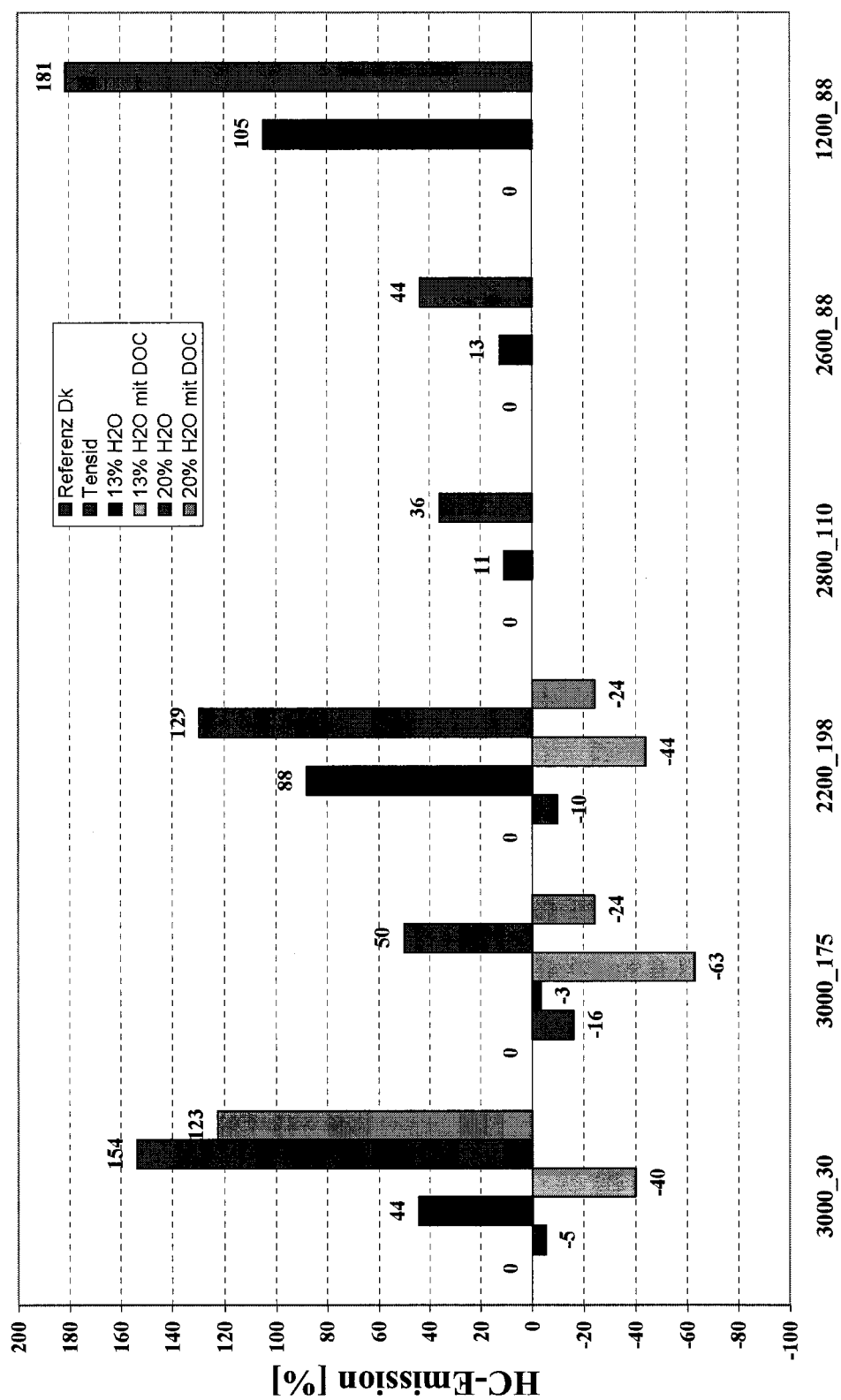


Fig.26

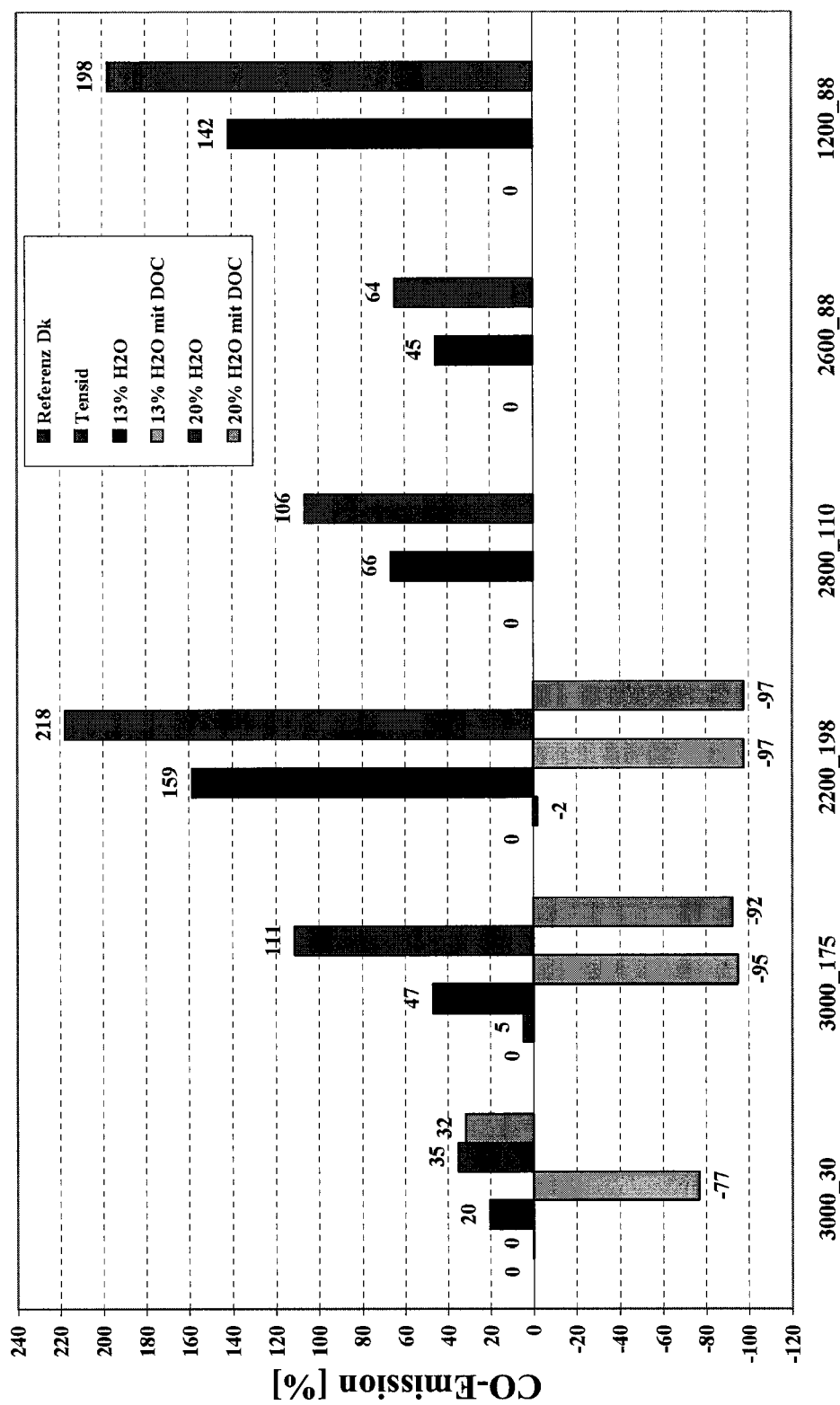


Fig.27

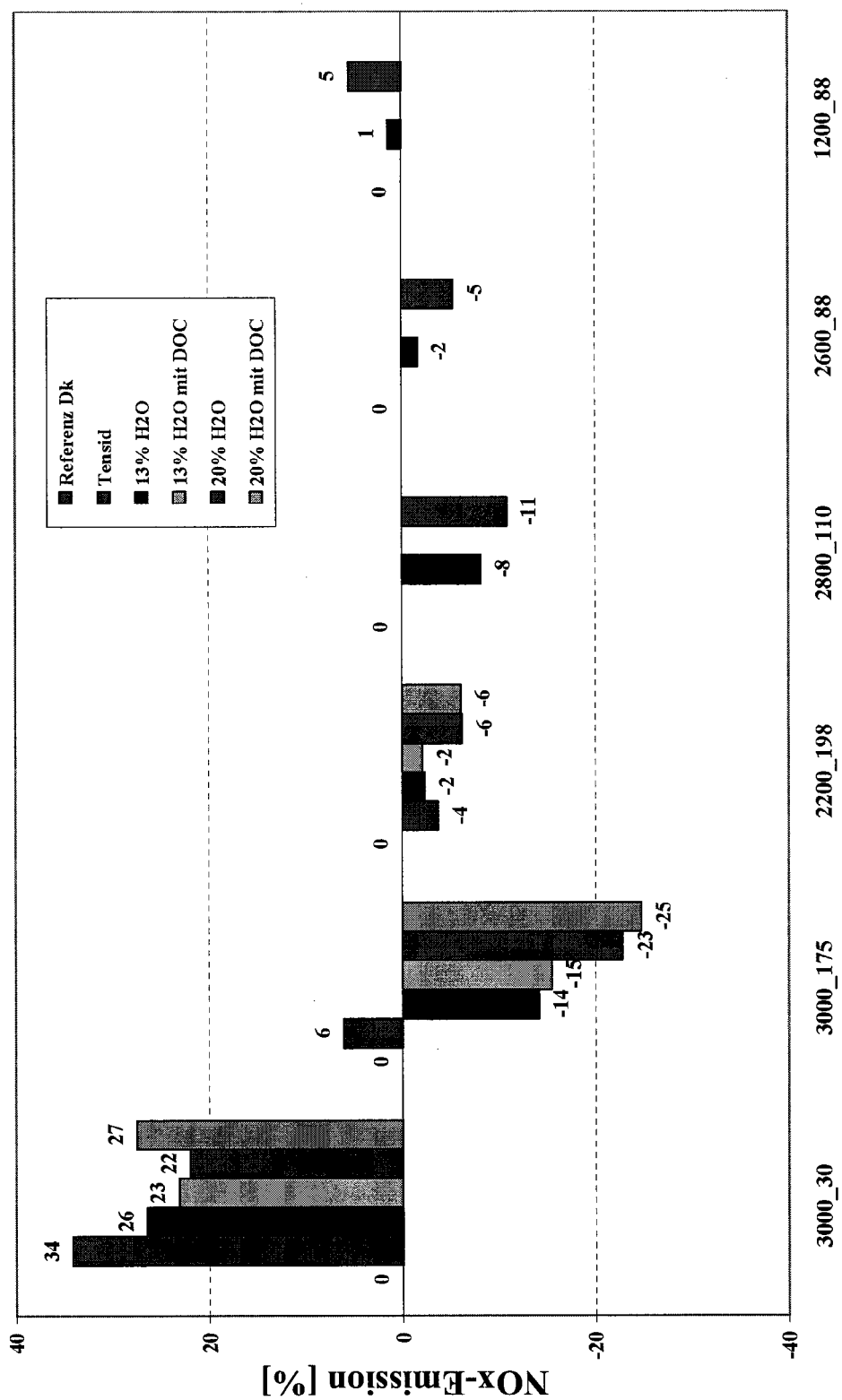


Fig.28

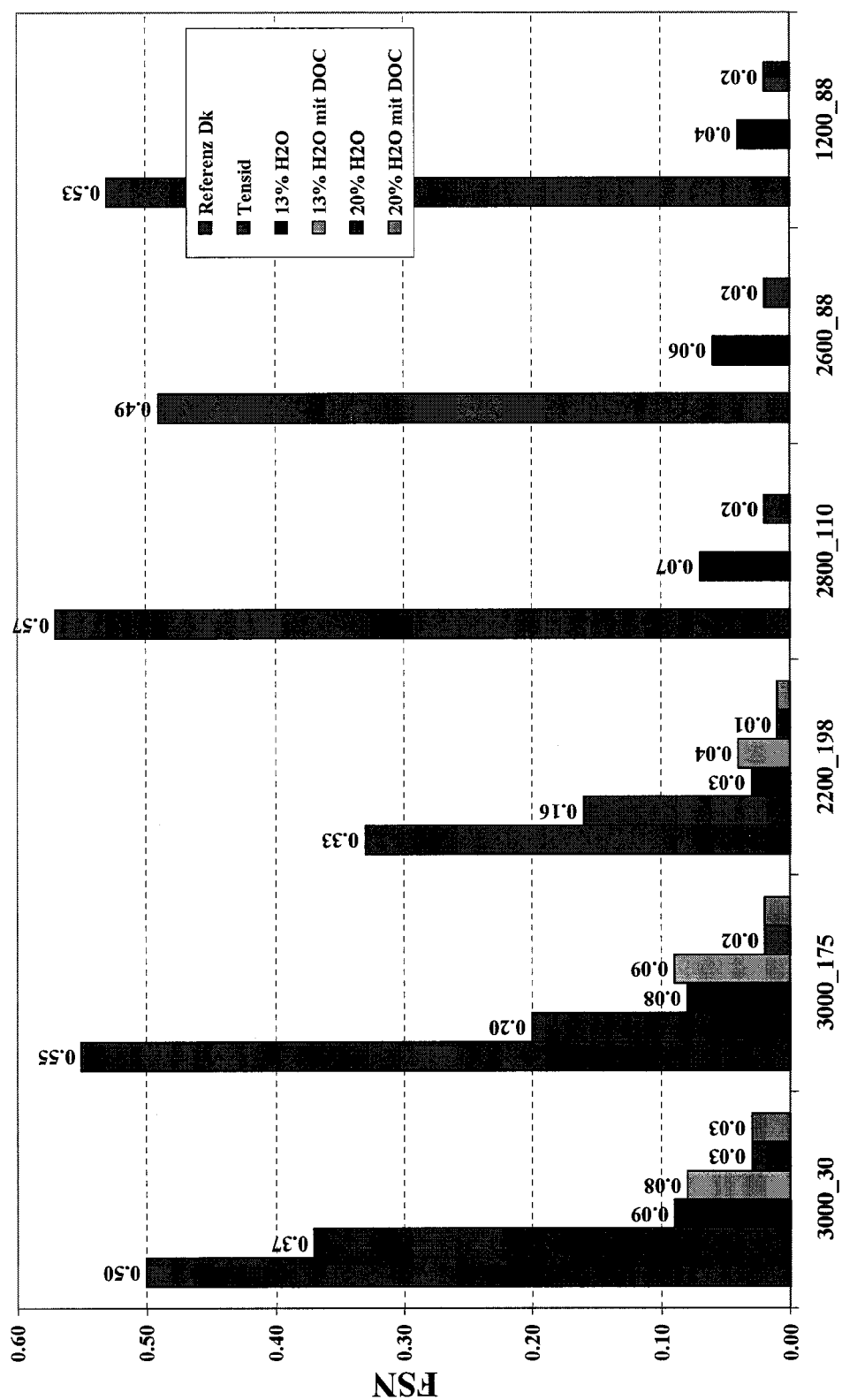


Fig.29

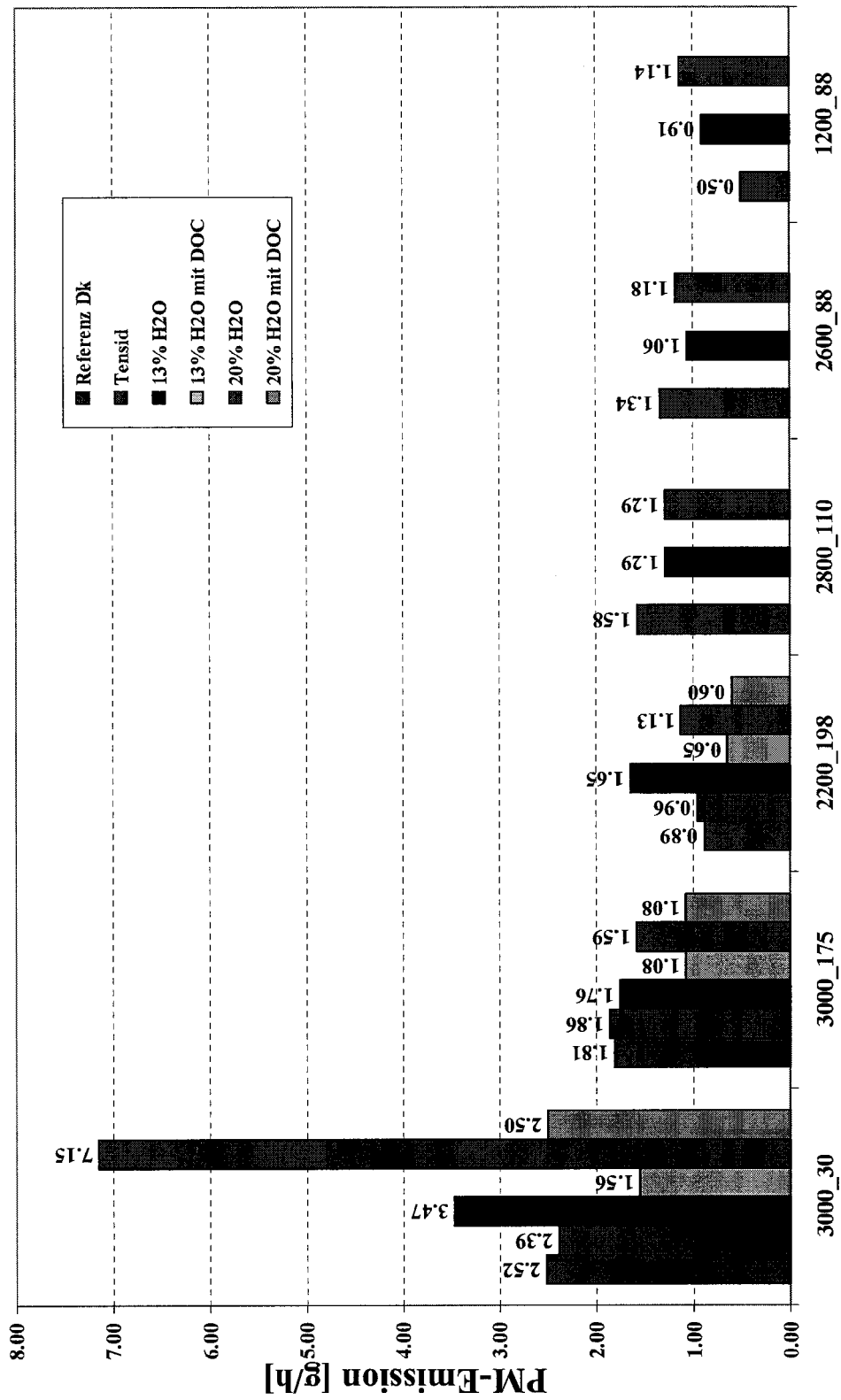


Fig.30

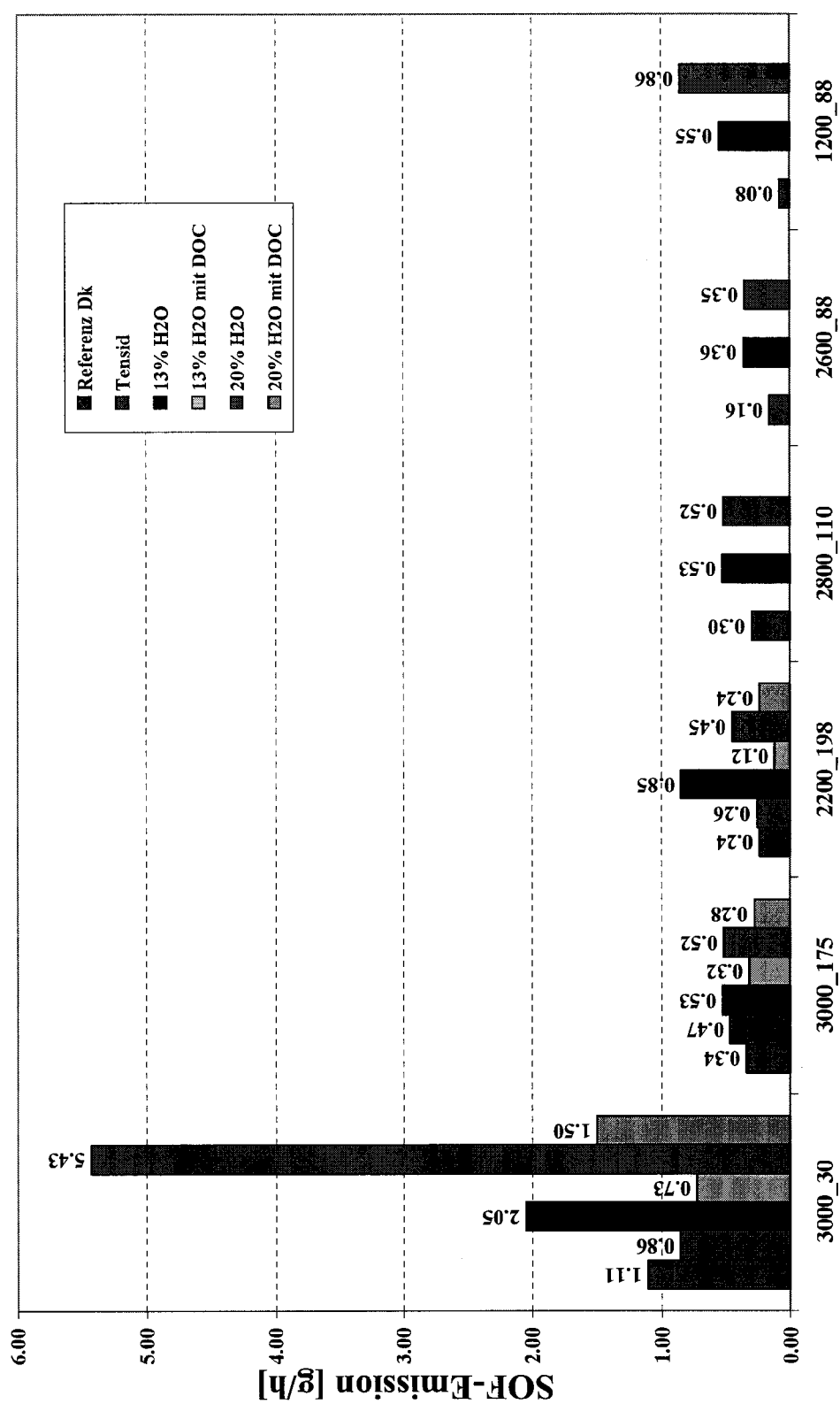


Fig.31

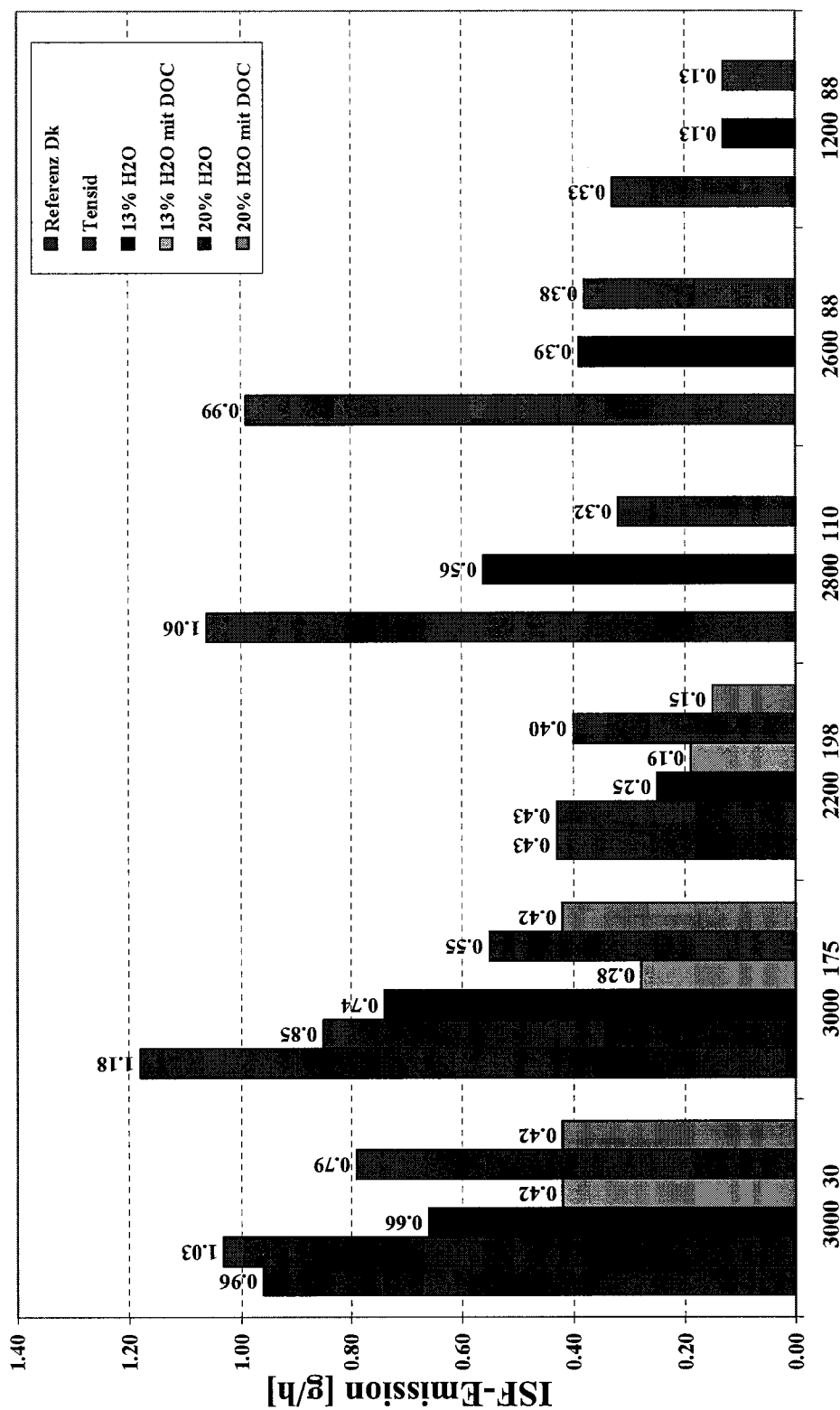


Fig.32

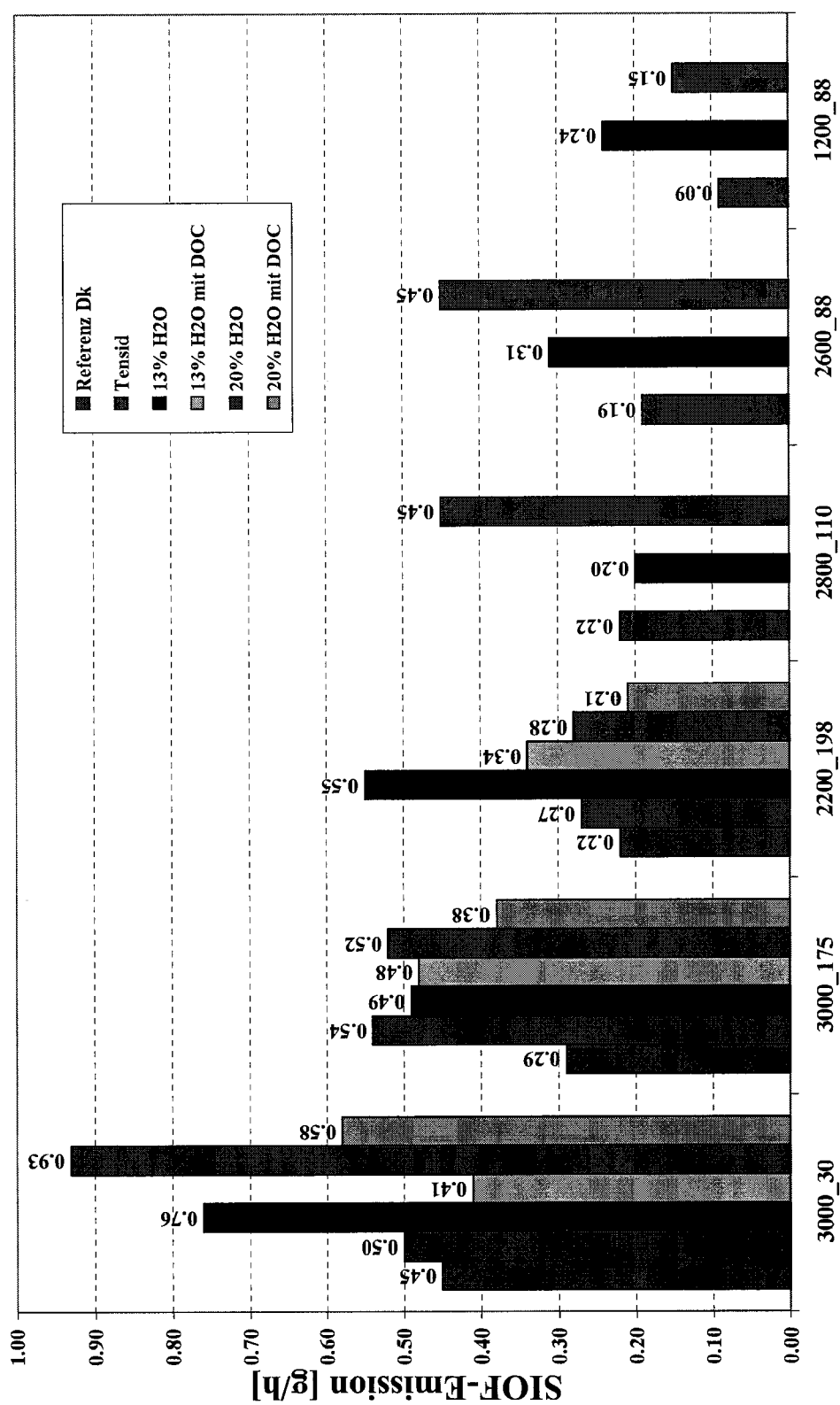


Fig.33

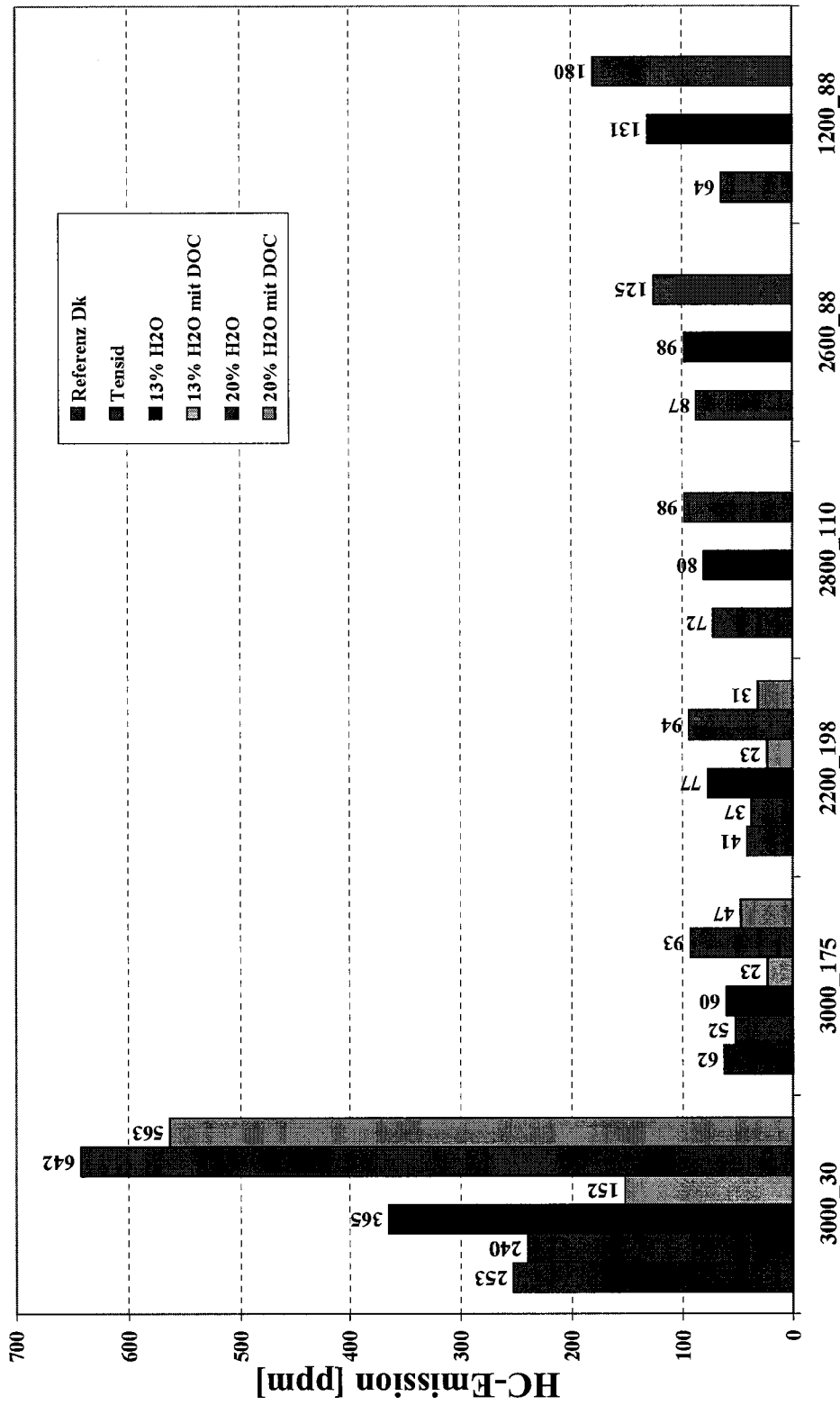


Fig.34

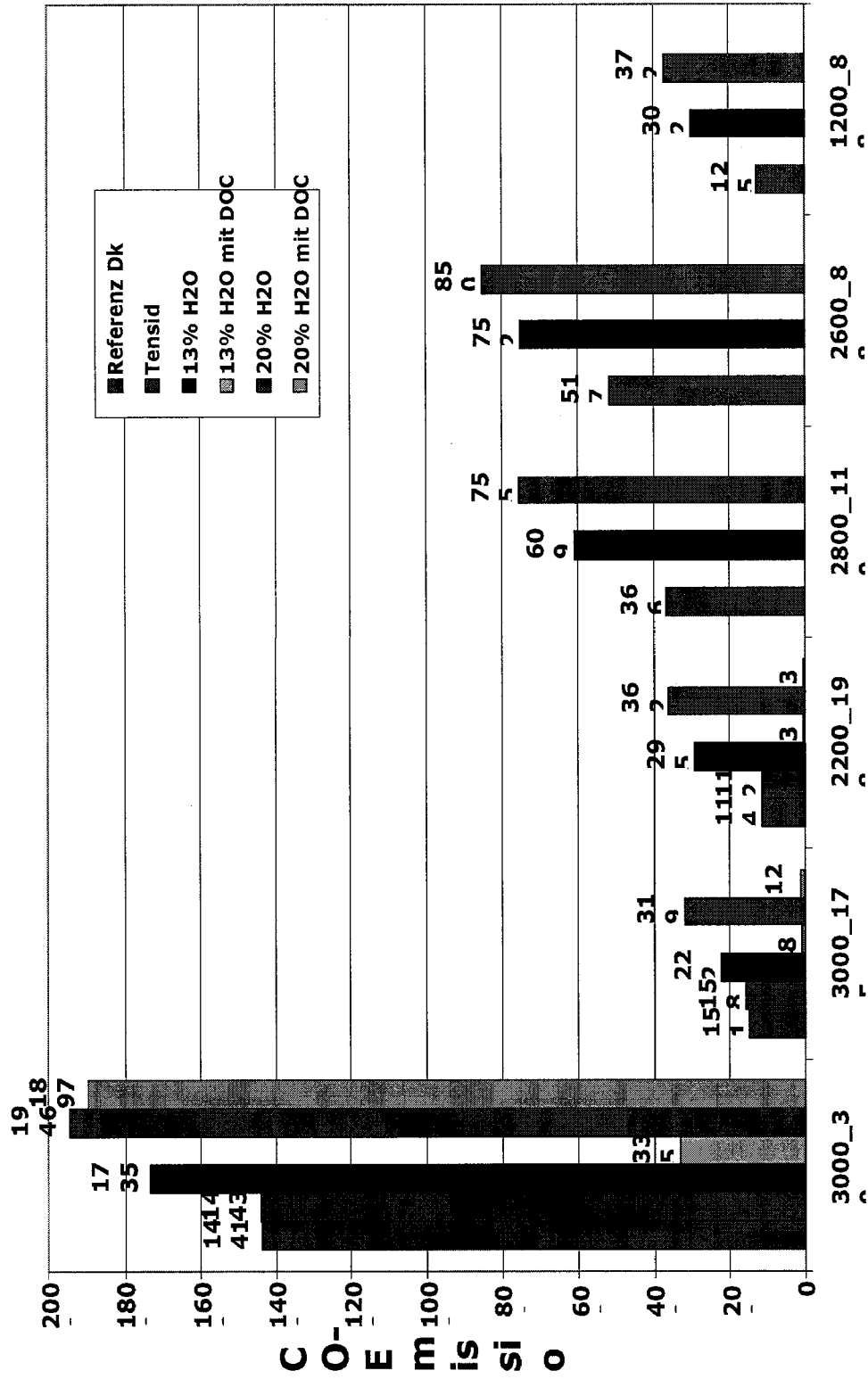


Fig.35

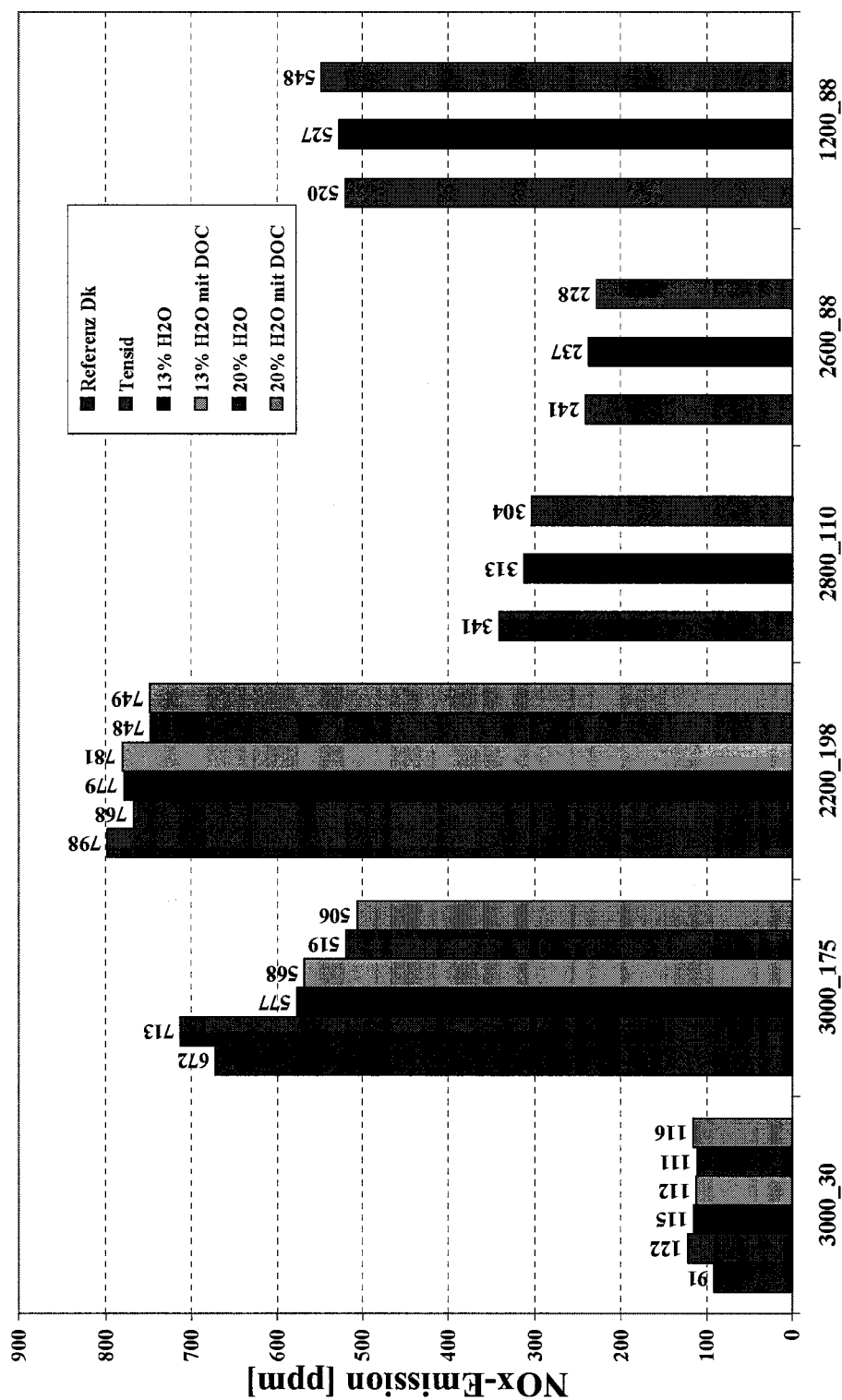


Fig.36



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 16 0646

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D L	WO 2005/012466 A1 (UNIV ZU KOELN [DE]; STREY REINHARD [DE]; NAWRATH AXEL [DE]; SOTTMANN T) 10. Februar 2005 (2005-02-10) * Seite 21 - Seiten 6-9 * * Zusammenfassung; Ansprüche 1-17 * * Seite 15, Absatz 6 * * Seite 16, Absatz 3 * -----	1,8-9,12	INV. C10L1/32
X	US 2003/165723 A1 (VARADARAJ RAMESH [US] ET AL) 4. September 2003 (2003-09-04) * Absatz [0027] - Absatz [0033] * * Ansprüche 1-17 * -----	1,8-9,12	
X	WO 01/02516 A1 (CONSORZIO INTERUNIVERSITARIO P [IT]; BAGLIONI PIERO [IT]; FRATINI EMIL) 11. Januar 2001 (2001-01-11) * Seite 2, Zeile 6 - Seite 3, Zeile 30 * -----	1,8-9,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 20. November 2009	Prüfer Bertin, Séverine
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Nummer der Anmeldung

EP 09 16 0646

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1, 8-9, 12 (alle teilweise)

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 09 16 0646

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1, 8-9, 12(teilweise)

Bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend aus mindestens (A) ein Alkohol-Wassergemisch, (B) ein oder mehrere als Kraft-, Treib- oder Brennstoff einsetzbare Stoffe, (C) eine ionischen Tensidkomponente und (D) einer nichtionischen Tensidkomponente wobei der Gehalt an (C) grösser als der von (D) ist.

2. Ansprüche: 7(vollständig); 8-9, 12(teilweise)

Bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend aus mindestens (A) ein Ethanol-Wassergemisch, (B) Diesel, (C) ein Salz aus Ölsäure und Ethanolamin und (D) Ölsäurediethanolamid, wobei der Gehalt an (C) kleiner als der von (D) ist.

3. Ansprüche: 10-11(vollständig); 12(teilweise)

Emulgatorkonzentrat umfassend eine ionische Tensidkomponente (C), und eine nichtionische Tensidkomponente (D)

4. Anspruch: 2(vollständig); 1(teilweise)

Mikroemulsion des Anspruchs 1 mit definierten Temperaturbereich in dem sie einphasig ist

5. Anspruch: 3(vollständig); 1(teilweise)

Mikroemulsion des Anspruchs 1, die zusätzlich Salze und Additive (E) enthält

6. Ansprüche: 4-5(vollständig); 1(teilweise)

Mikroemulsion des Anspruchs 1, in dem die Komponente (A) bis (C) weiter definiert sind

7. Ansprüche: 1, 6(teilweise)

Bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion gemäss Anspruch 1, zusätzlich bestehend aus mindestens (A) einem Alkohol-Wassergemisch, (B) Diesel, Biodiesel oder BTL und (C) ein Salz aus Fettsäure und Ammoniak



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 09 16 0646

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

8. Ansprüche: 1, 6(teilweise)

Bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion gemäss Anspruchs 1, weiterhin bestehend aus mindestens (A) ein Ethanol-Wassergemisch, (B) Diesel, Biodiesel oder BTL und (C) ein Salz aus Ölsäure und Ethanolamin

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 16 0646

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005012466 A1	10-02-2005	DE 10334897 A1	10-03-2005
		EP 1656436 A1	17-05-2006
		US 2007028507 A1	08-02-2007

US 2003165723 A1	04-09-2003	BR 0306795 A	07-12-2004
		CA 2472971 A1	07-08-2003
		EP 1483357 A2	08-12-2004
		JP 2005520285 T	07-07-2005
		MX PA04006398 A	04-10-2004
		WO 03065477 A2	07-08-2003

WO 0102516 A1	11-01-2001	AT 232899 T	15-03-2003
		AU 5156299 A	22-01-2001
		CN 1357031 A	03-07-2002
		DE 69905504 D1	27-03-2003
		DE 69905504 T2	11-12-2003
		EP 1196515 A1	17-04-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4744796 A [0008]
- US 4158551 A [0008]
- US 6302929 B [0008]
- EP 0475620 A [0009]
- US 5669938 A [0010]
- US 4451265 A [0011]
- US 4451267 A [0012]
- US 4002435 A [0013]
- US 4599088 A [0014]
- US 5104418 A [0015]
- US 5259851 A [0015]
- US 4465494 A [0016]
- EP 0058605 A [0016]
- US 6017368 A [0017]
- EP 1101815 A [0018]
- WO 0031216 A [0018]
- EP 1137743 A [0018]
- DE 10003105 [0019]
- WO 0155282 A [0019]
- EP 1252272 A [0019]
- WO 03064565 A [0020]
- WO 03065479 A [0020]
- WO 2005012466 A [0021]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Kahlweit, M. et al.** *Langmuir*, 1988, vol. 4, 785 [0029]
- **E-ckert, P.** Numerical and Experimental Investigation of Water Introduction into DI Diesel Engine Combustion. *Forschungsberichte aus dem Institut für Kolbenmaschinen*, Februar 2008, ISBN 978-3-8325-1951-3, 134 [0065]
- **Cheng, A. S. et al.** *Int. J. Engine Res.*, 2006, vol. 7 (4), 297-347 [0083]
- **Kegl, B.** *NOx and Particulate Matter (PM) Emissions Reduction Potential by Biodiesel Usage*, 2007, 3310-3316 [0083]
- Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW Dieselmotoren. **Wachter, F. ; Cartellieri, W. P.** *Int. Wiener Motorensymposium*. VDI Verlag, 1987, 206-239 [0087]