



(10) **DE 10 2014 225 815 A1** 2016.06.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 225 815.4**

(22) Anmeldetag: **15.12.2014**

(43) Offenlegungstag: **16.06.2016**

(51) Int Cl.: **F02M 25/025** (2006.01)

F02B 47/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

Fachhochschule Trier, 54293 Trier, DE; Universität zu Köln, 50931 Köln, DE

(74) Vertreter:

dompatent von Kreisler Selting Werner - Partnerschaft von Patentanwälten und Rechtsanwälten mbB, 50667 Köln, DE

(72) Erfinder:

Dörksen, Heinrich, 54292 Trier, DE; Strey, Reinhard, Prof. Dr., 41540 Dormagen, DE; Wormuth, Klaus, Dr., 50674 Köln, DE; Simon, Christof, Prof. Dr., 54311 Trierweiler, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

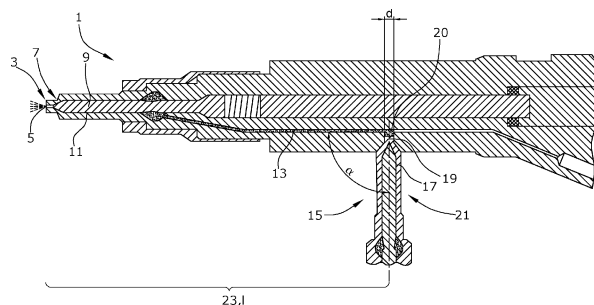
DE	44 35 823	C1
WO	2005/ 012 466	A1
WO	2011/ 042 432	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **In-situ-Herstellung von Treibstoff-Wasser-Gemischen in Verbrennungsmotoren**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur in-situ-Herstellung von Kraftstoffmischungen wie Treibstoff-Wasser-Gemischen, insbesondere (Mikro-/Nano-)Emulsionen in Verbrennungsmotoren, sowie eine hierfür geeignete Einspritzvorrichtung für Verbrennungsmotoren.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur in-situ-Herstellung von Kraftstoffmischungen wie Treibstoff-Wasser-Gemischen, insbesondere (Mikro-/Nano-)Emulsionen in Verbrennungsmotoren, sowie eine hierfür geeignete Einspritzvorrichtung für Verbrennungsmotoren.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Schadstoffbildung bei der Verbrennung fossiler und biogener Kraftstoffe ist ein bisher ungelöstes Problem. Im Idealfall der vollständigen Verbrennung werden Kohlenwasserstoffverbindungen C_xH_y zu Kohlendioxid CO_2 und Wasserdampf H_2O umgesetzt. Unter realen Bedingungen entstehen in Abhängigkeit der im Brennraum herrschenden Temperaturen und Drucke aus Kraftstoffmolekülen und Luft, die zum größten Teil aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, Rußpartikel, Stickoxide, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid. Zum Teil können diese Emissionen durch Variation der innermotorischen Parameter (Abgasrückführung, Einspritzzeit, -dauer und -druck, Brennraumgeometrie etc) gemindert werden. Bei allen innermotorischen Maßnahmen zur Reduktion des Schadstoffausstoßes kommt es zu einem Zielkonflikt, der als Ruß- NO_x -Trade-Off bezeichnet wird. Wird die Verbrennungstemperatur herabgesetzt, werden weniger Stickoxide gebildet. Dagegen entsteht Ruß während der Verbrennung vermehrt bei niedrigen Temperaturen. Um die Abgasnormen für Dieselmotoren zu erfüllen sind zusätzlich Abgasnachbehandlungstechnologien, wie zum Beispiel SCR-Katalysator und Dieselpartikelfilter erforderlich. Führt man dem Verbrennungsprozess Wasser hinzu, so werden gleichzeitig die Emissionen der Stickoxide und des Rußes reduziert und der Ruß- NO_x -Trade-Off wird durchbrochen. Aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers und der daraus folgenden niedrigeren Verbrennungstemperatur wird die Bildung von thermischem, sogenanntem Zeldovic NO reduziert (Warnatz, J. et al., Verbrennung, Springer, Berlin (2001)). Da das thermische NO prozentual den größten Anteil der Stickoxide ausmacht, kann die Wasserzugabe die Stickoxidemissionen minimieren. Bei hohen Temperaturen (> 2000 K) bilden sich aus Wassermolekülen im Brennraum erhebliche Konzentrationen an Radikalen ($\cdot OH$, $\cdot O$, $\cdot O_2H$), die in der radikalischen Kettenverzweigungsreaktion den Abbau von Kohlenwasserstoffketten beschleunigen (Warnatz, J. et al., Verbrennung, Springer, Berlin (2001)).

[0003] Das Wasser kann man auf unterschiedlichen Wegen zuführen, zum Beispiel als direkte Einspritzung unmittelbar in den Brennraum (Bedford, F. et al., SAE Technical Papers, 2000-01-2938 (2000)). An der FH Trier wurde eine Methode entwickelt, eine geschichtete Einspritzung des Wassers vorzunehmen, bei der in der Einspritzdüse neben der Kraftstoffleitung durch einen zusätzlichen Kanal Wasser zugegeben wird. Das Wasser wird durch den statischen Druckabfall beim Öffnen der Nadel während des Einspritzvorgangs unmittelbar vor die Düsenöffnung gelegt und so werden Diesel und Wasser abwechselnd in den Brennraum injiziert. Abgasuntersuchungen zeigen, dass die NO_x -Emissionen je nach Lastzustand mit einem Wasseranteil von 40 Vol. % um mehr als 50 % reduziert werden können. Sowohl die Rußemissionen, als auch der Kraftstoffverbrauch bleiben unverändert (Dörksen, H. et al., Vorgelagerte Kraftstoffmenge bei geschichteter Diesel-Wasser-Einspritzung, MTZ (2007); Simon, C. and Pauls, R., Einfluß der geschichteten Wassereinspritzung auf das Abgas- und Verbrauchsverhalten eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung, MTZ (2004)). Die Wassereindüsung in die Ladeluft in Spray-Form bringt eine moderate Absenkung des NO_x -Ausstoßes (bei 30% Wasser, ca. 20% NO_x -Absenkung), aber auch eine geringfügige Steigerung der Schwärzungszahl. Das Wasser kann auch als wasserhaltiger Kraftstoff in den Brennraum gegeben werden. Solche Kraftstoffe sind als Wasser-Diesel Emulsionen (Schmelzle, P. et al., Aquazole: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications, SAE Technical Papers, 2000-01-1861 (2000) oder Mikroemulsionen (Nawrath, A. et al., Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff, DE 10334897 A1 (2003)) bereits verfügbar. Bei der Verwendung der fertig gemischten wasserhaltigen Kraftstoffe ist man auf einen konstanten Wassergehalt angewiesen, was beim Kaltstart des Motors zu verschlechtertem Zündverhalten führen kann. Im Niederlastbereich beobachtet man zudem einen vermehrten Ausstoß der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und bei hohen Lasten nur eine geringe Absenkungen des Rußes und der Stickoxide. Aus unseren Untersuchungen folgt, dass der Wasseranteil in Abhängigkeit des Betriebszustandes des Motors variiert werden muss, damit die Schadstoffemissionen effizient herabgesetzt und der spezifische Kraftstoffverbrauch gemindert werden können. Der Lastwechsel in dynamisch betriebenen Verbrennungsmotoren erfolgt sehr schnell, so dass innerhalb weniger Kurbelwellenumdrehungen ein neu definiertes Wasser-Kraftstoff Gemisch bereit gestellt werden soll. Ein weiterer Punkt betrifft die Güte der Mischung. Je größer die Verteilung der Wasser-Kraftstoff Domänen desto mehr Ruß wird produziert. Daher ist die weitere Anforderung innerhalb kürzester Zeit und mit möglichst wenig Energieaufwand eine Feinstverteilung des Wassers im Kraftstoff zu erreichen.

[0004] Feuerman formulierte bereits 1979 eine Emulsion aus Benzin, Wasser und nichtionischen Tensiden und erzielte so bei der Verbrennung eine Reduzierung umweltschädlicher Abgase (Feuerman, A.I., Gasoline-

water emulsion, US 4158551 (1979)). Boehmke (Bayer AG) formulierte 1980 opaleszierende, bis zu Temperaturen von $T = -15^{\circ}\text{C}$ stabile Benzin- und Diesel-Emulsionen mit Carbonsäureamiden aus biogenen und synthetischen Fettsäuren und Alkoholen (Boehmke, G., Motor fuels and furnace oils, preparation thereof and their application, (DE), B.A., EP 0012292 (1980)), zwei Jahre später, 1982, folgten Kraftstoff-Emulsionen mit einem nichtionischen Emulgator aus einem Anlagerungsprodukt von Ethylenoxid oder Propylenoxid an ein Carbonsäureamid mit 9-21 Kohlenstoffatomen in der hydrophoben Kette (Boehmke, G., Aqueous Hydrocarbon Fuel Containing Alkylene Oxide-Carboxylic Acid Amide Emulsifier, AG, B., CA 1137751 (1982)). Alliger fand 1981 eine Methode zur Produktion von Emulsionen mit Bunker Öl (Alliger, H., Emulsified fuel oil and method of production, US 4244702 (1981)), welches als Treibstoff in der Schifffahrt Verwendung findet. Von der Firma Lubrizol wurde der Diesel-Emulsionstreibstoff PuriNOx mit 10 bis 20 % Wasser zur Verbesserung der Schadstoff- und Energiebilanz auf den Markt gebracht (Matheaus, A.C. et al., Society of Automotive Engineers, PT-111 (Alternative Diesel Fuels): p. 1–11 (2004)). Die Firma wirbt mit der Reduzierung der NO_x -Emission um 20 bis 30 % und der Rußpartikel um 50 bis 65 %. Bock et al. vermischten 1992 verschiedene Treibstoffe mit Wasser, kurz- und mittelkettigen Alkoholen mit Tensidkombinationen aus hydrophilen und hydrophoben Tensiden (Bock, J., Robbins et al., Microemulsion Diesel Fuel Compositions and Method of Use, CA 2048906 (1992)). Mit einem ganz anderen Ansatz entwickelte Gunnerman 1998 zweiphasige Treibstoffe mit hohen Wasseranteilen zwischen 20 und 80 % (Gunnerman, R., Aqueous Fuel for Internal Combustion Engine and Method of Preparing Same, MX9604555 (1998)), welche technisch aufwendig in so genannten "rotary engines" verbrannt wurden. Der Vorteil dieser Öl-in-Wasser(o/w)-Emulsionen liegt in einem geringen Tensidbedarf unterhalb von 1 % und in der fehlenden Entzündbarkeit außerhalb der Verbrennungskammer. Trotz der technisch schwierigen Umsetzbarkeit wurden mit diesem Kraftstoff in den USA Busse betrieben. Genova et al. stabilisierten 1992 Diesel-Kraftstoffe mit kleineren Wasseranteilen durch Glykolipide und große Anteile an mittelkettigen Alkoholen als Cotenside (Genova, C. et al., Hybrid Diesel Fuel Composition, (IT), E.S., US 5104418 (1992)). Anschließend erweiterten sie 1993 diese wasserhaltigen Dieselmotorkraftstoffe um weitere Treibstoffarten (Genova, C. and Pappa, R., Hybrid liquid fuel composition in aqueous microemulsion form, (IT), E.S., US5259851 (1993)). Aslachanov et al. (Aslachanov, A.A. et al., Fuel for internal combustion engines, (DE), A.O.W.H.G., DE 4307943 (1994)) haben 1993 stabile, niedrigviskose, hochdispergierte ($0,1 \mu\text{m}$) Emulsionen aus Benzin- oder Dieselmotorkraftstoff mit nur einem Tensid: quaternärem Ammoniumsalz des Fettsäureamids ($\text{C}_{21} + \text{C}_{30}$) hergestellt. Prüfstandversuche mit Benzin-Emulsionen zeigten eine um 5% verbesserte Wirtschaftlichkeit, Reduktion von Kohlenmonoxidemissionen, Stickoxidemissionen und eine höhere Oktanzahl des neuen Kraftstoffs. Die Firma Lubrizol entwickelte 2002 auf Basis aminneutralisierter Acylierungsreagenzien und nichtionischer Tenside stabilisierte Emulsionen mit Ammoniumnitrat als Cetanzahlverbesserer (Daly, D.T. et al., Emulsified water-blended fuel compositions, US 2002129541 (2002)). David beschrieb 2002 klare stabile Emulsionen mit Emulgatormischungen aus Alkoholethoxylaten, Polyisobutylsuccinimiden, Sorbitanestern, Aminethoxylaten, Fettsäureaminen mit Zugabe von Ethylenglycol und Butoxyethanol (Martin, D.W., Compositions and a method for their preparation, US 2003134755 (2003)). Jakush et al. formulierte 2004 für die Firma Clean Fuels Technology INC (USA) hochstabile inverse Wasser-Diesel Emulsionen, die in Australien durch die Shell AG Vertrieben wurden (Jakush, E.A. et al., Stable invert fuel emulsion compositions and method of making, (US), C.F.T.I., US 2004255509 (2004)). Van de Berg et al. synthetisierten 2007 Polymere auf Basis des Esters der Bernsteinsäure, die unter anderem ihre Anwendung als Stabilisatoren für Formulierung von Kraftstoff-Emulsionen (Kerosin, Benzin, Diesel, Heizöl, RME) finden sollten. Das Polymer wurde in Kombination mit Emulgatoren und stabilisierenden Komponenten eingesetzt. Der wässrigen Phase wurden Biozide und kurzkettige Alkohole zugegeben (Van de Berg, A. et al., Surface-Active Polymer and its Use in a Water-in-Oil Emulsion, in WO 2007/063036 A2 2007, WO 2007/063036 A2). Mikroemulsionen aus Benzin, Kerosin, Diesel und Heizöl mit wasserlöslichen oktanzahlverbessernden und gefrierpunktniedrigenden Additiven und Tensidmischungen aus Salzen der Fettsäuren und Polyalkanolaminen, sowie nichtionischen Polyoxyalkylaten mit Nonylphenolen, Fettsäureamiden und Sorbitanestern wurden 1971 von McCoy et al. patentiert (McCoy, F. and Eckert, G., Process of Preparing Novel Microemulsions, US 3876391 (1975)). Beachtenswert sind auch Kraftstoffentwicklungen mit geringen Wasser- und hohen Alkoholanteilen von Bourrel et al. von 1982 (Bourrel, M. et al., Microemulsion of water in a liquid fuel, Elf, A.F., US 4465494 (1982)), an denen der Konzern ELF Aquitaine beteiligt war. Später testete der Konzern wasserhaltige Diesel-Emulsionen in Bus- und LKW-Flotten in mehreren französischen Städten wie Paris, Lion und Chambéry sowie anschließend in Berlin und führte das Produkt Aquazole für den Schwerlastverkehr bis 1999 zur Marktreife (Schmelzle, P. et al., Aquazole: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications, SAE Papers, 2000-01-1861 (2000)). Schwab entwickelte 1984 tieftemperaturstabile Wasser-Diesel Mikroemulsionen mit einer Tensidkomposition aus Dimethylethanolamin und langkettigen Fettsäuren (Schwab, A., Diesel fuelaqueous alcohol microemulsions, (US), U.A., US 4451265 (1984)) 1984 und 1985 unterschiedlich zusammengesetzte alkohol- und wasserhaltige Pflanzenölmikroemulsionen für die motorische Verbrennung (Schwab, A. and Pryde, E., Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with trialkylamine surfactant as alternative fuel for diesel engines, (US), U.A., US 4451267 (1984); Schwab, A. and Pryde, E., Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with 1-butanol surfactant as alternative fuel for

diesel engines, (US), U.A., US 4526586 (1985); Schwab, A. and Pryde, E., Microemulsions from vegetable oil and lower alcohol with octanol surfactant as alternative fuel for diesel engines, (US), U.A., US 4557734 (1985)). Hazbun et al. haben bereits 1986 Kraftstoff-Mikroemulsionen mit tert-Butylalkohol als Hauptkomponente, kleinen Wasseranteilen von bis zu 7 Gew.-% und Methanol entwickelt, wobei Tensidmischungen aus ionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt wurden (Hazbun, E.A. et al., Microemulsion fuel system, US 4744796 (1988)). 1986 wurden von Davis et al. klare, stabile Lösungen auf Benzin-Basis mit Alkoholen, Nonylphenolethoxylaten und Wasser mit einer verbesserten Oktan-Zahl zum Patent angemeldet (Davis, M. and Sung, R., Clear Stable Gasoline-Alcohol-Water Motor Fuel Composition, Texaco Inc., W.P., N.Y., US 4599088 (1986)). In Neuseeland wurden von Wenzel 2003 verbrennungsverbessernde Mikroemulsionszusammensetzungen mit ionischen Tensiden aus Carbonsäuren, neutralisiert mit Ammoniak oder Harnstoff, und Alkohol entwickelt (Wenzel, D., Composition as an additive to create clear stable solutions and microemulsions with a combustible liquid fuel to improve combustion, NZ 506262 (2003)). Die Solubilisierung von Alkoholen mit Restwasser, mit einem Wasseranteil in der Gesamtmischung von maximal 1,2 Gew.-%, in Form von Mikroemulsionen war das Primärziel von Akhmed (Akhmed, I., Composition of Diesel Fuel, RU 2217479 (2003)) und Lif (Lif, A., A Microemulsion Fuel Containing a Hydrocarbon Fraction, Ethanol, Water and an Additive Comprising a Nitrogen-Containing Surfactant and an Alcohol, MXPA03005242 (2004)), wobei es im ersten Fall durch Zugabe von Fettalkoholethoxylaten und Polymeren gelang, im zweiten Fall mit aminhaltigen Tensiden. David meldete 2006 Wasser-in-Öl Mikroemulsionen mit amphoteren Tensiden, Fettsäureamidoalkylbetainen, und Cotensiden wie Alkoholethoxylaten, Alkylaminoxiden, ethoxylierten Fettsäureaminen zum Patent an, die aufgrund der kleinen Wasserdomänengröße ($< 0,1 \mu\text{m}$) hemmend auf das Wachstum von Wasserorganismen wirken (Martin, D.W., Water-in-oil microemulsions, GB 2434372 (2007)).

[0005] Alle genannten Artikel haben als Ziel die Herstellung eines wasserhaltigen Kraftstoffs mit einem definierten Wasseranteil. Die Verwendung eines solchen Kraftstoffs im Verbrennungsmotor führt zur ungleichmäßigen Reduktion des Schadstoffausstoßes in Abhängigkeit des Lastzustandes. Für die effiziente Absenkung der Ruß- und Stickoxidemissionen muss das Wasser in jedem Betriebspunkt optimal zudosiert werden. Dies ist nur dann möglich, wenn der Mischort möglichst nah der Einspritzdüse platziert wird, aber weit genug von der Auslassöffnung der Einspritzdüse, um eine hinreichende Mischstrecke der Emulsion zu erhalten. Somit kann die Reaktionszeit bis zur Einstellung eines neuen Mischungsverhältnisses minimal gehalten werden. Ein weiterer Punkt ist die Verteilung des Kraftstoffs und des Wassers im Treibstoff. Je feiner die Verteilung des Wassers desto niedriger die Emissionswerte.

[0006] Aus WO 2011/042432 sind Mischungen aus einer polaren Komponente A, einer unpolaren Komponente B und einer amphiphilen Komponente C und einer Hilfskomponente D bekannt, die in-situ im Hochdruckbereich des Einspritzsystems eines Verbrennungsmotors hergestellt und als Kraftstoff verwendet werden können. Diese Mikroemulsionen werden nicht früher als 10 Sekunden (also innerhalb von 10 Sekunden) vor der Einspritzung in Verbrennungsmotoren oder Düsen, also räumlich dicht am Einspritzort, d.h. im Hochdruckteil des Kraftstoffsystems, zusammengemischt, was eine Feinstverteilung der Kraftstoff- und Wasser-Domänen gewährleistet. Als Problem hierbei stellte sich die relativ träge Austauschkinetik bei Wassergehaltwechsel heraus, mit der ein variabler Wasseranteil formuliert werden kann. Solch ein variables Wasser-Kraftstoff Verhältnis ist wichtig für den optimalen Verbrennungsablauf und eine schnelle Wechselkinetik erlaubt eine, dem Wechsel des Lastzustandes des Motors entsprechende, schnelle Einstellung der neu dosierten feinstverteilten Mischung.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0007] Es wurde nunmehr ein Verfahren und Vorrichtung zur verbesserten Hochdruckeinspritzung von Kraftstoff/Kraftstoffzusatz-Emulsionen in den Brennraum eines Dieselmotors oder der Düse gefunden. Erfindungsgemäß erfolgt die Zusammenführung des Kraftstoffes (Diesels) mit dem Kraftstoffzusatz innerhalb der Einspritzdüse, wodurch ein Rücklauf von Gemisch und damit z.B. Wasser, wie z.B. bei anderen Systemen wie dem in der WO 2011/042432 beschriebenen Verfahren, entfällt. Um eine hinreichend gute Emulsionsverteilung und eine hinreichende Durchmischung vor dem Düsenadelsitz zu erreichen, kann der Kraftstoffzusatz in ca. 90° Winkel zum Kraftstoff und zusätzlich in einem hinreichenden Abstand zur Spitze der Einspritzdüse, d.h. ca. in der Mitte der Einspritzdüse, eingespritzt werden. Der zwischen einer Einspeisevorrichtung und der Einspritzöffnung der Einspritzdüse gebildete Kraftstromungsweg I kann hierbei mindestens dem 10-fachen der Breite d eines an der Kraftstoffleitung angeordneten Einspeiseraums, in die die Einspeisevorrichtung mündet, entsprechen. Die Breite d ist dabei die Erstreckung des Einspeiseraums in Längsrichtung der Kraftstoffleitung. Daraus ergibt sich ein Verhältnis zwischen Einspeiseraumbreite d zu Kraftstoffstromungsweg I mit höchstens $1/10$ ($d/I \leq 1/10$).

[0008] Die Erfindung betrifft somit

(1) ein Verfahren zum Betreiben einer ein Einspritzsystem aufweisenden Verbrennungskraftmaschine, umfassend das in-situ Herstellen einer Kraftstoffmischung bestehend aus einer polaren Komponente A, einer unpolaren Kraftstoffkomponente B und einer amphiphilen Komponente C und einer Hilfskomponente D in einer Einspritzdüse des Einspritzsystems der Verbrennungskraftmaschine bei einem Druck von 100 bis 4000 bar, und Einspritzen der erhaltenen Kraftstoffmischung in den Verbrennungsraum der Verbrennungskraftmaschine, wobei die Einspeisung der Tensidkomponente, umfassend die genannten Komponenten A, C und D, zu der Kraftstoffkomponente B in die Kraftstoffzuleitung der Einspritzdüse erfolgt;

(2) eine Einspritzdüse für Verbrennungskraftmaschinen zur Einspritzung einer Kraftstoffmischung mit einer Düsenspitze mit mindestens einer Einspritzöffnung, mit einer mit einem Düsennadelsitz zusammenwirkenden Düsennadel zum Verschließen der mindestens einen Einspritzöffnung, und mit einem Düsenkanal, der in die Einspritzöffnung mündet, wobei dem Düsenkanal über eine Kraftstoffzuleitung Kraftstoff zugeführt wird, und wobei an der Kraftstoffzuleitung eine Einspeisevorrichtung zur Einspeisung von Kraftstoffzusätzen in den durch die Kraftstoffzuleitung geleiteten Kraftstoff angeordnet ist; und

(3) ein Einspritzsystem für Verbrennungskraftmaschinen mit mindestens einer Einspritzdüse wie vorstehend unter Aspekt (2) definiert.

[0009] Dank der kurzen Mischzeit und dem geringen Totvolumen des Injektionssystems kann das Wasser/Kraftstoffmischungsverhältnis nach Bedarf betriebspunktgenau variiert werden, wodurch in jedem Betriebszustand ein Optimum bezüglich des Schadstoffausstoßes, Motorleistung und des Verbrauchs erreicht wird. Unter Ausnutzung der ultraniedrigen Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Kraftstoff, die durch Zugabe von speziellen Tensiden/Tensidmischungen erreicht werden kann, wird eine Feinstverteilung der Wasser und Kraftstoffbereiche innerhalb kürzester Zeit erreicht. Das hat zur Folge, dass das Wasser und Kraftstoff optimal nebeneinander vorliegen und so effizient Schadstoffemissionen eines Verbrennungsmotors, insbesondere Ruß und Stickoxide, beseitigt werden können. Abhängig von tensidischen Molekülstruktur und/oder Konzentration kann eine Emulsion oder eine Mikroemulsion gebildet werden.

[0010] Mittels der erfindungsgemäßen Einspritzdüse lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhafter Weise durchführen. Die Einspritzdüse ermöglicht somit das In-situ-Herstellen einer Kraftstoffmischung, indem mittels einer Einspeisevorrichtung Kraftstoffzusätze in die Kraftstoffzuleitung eingespritzt werden können. Dadurch kann eine vorteilhafte Durchmischung von Kraftstoff und Kraftstoffzusatz innerhalb der Kraftstoffzuleitung erfolgen, so dass eine hinreichend durchmischte Kraftstoffmischung durch die Einspritzöffnung eingespritzt werden kann.

[0011] Dabei ist vorzugsweise vorgesehen, dass die Einspeisevorrichtung den Kraftstoff in einem Einspeisewinkel α zu der Kraftstoffflussrichtung zuführt, wobei gilt $80^\circ \leq \alpha \leq 100^\circ$. Vorzugsweise gilt $87^\circ \leq 93^\circ$, besonders bevorzugt $\alpha = 90^\circ$. Ein derartiger Einspeisewinkel hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt. Die Kraftstoffflussrichtung ist dabei die Richtung des Kraftstoffflusses in Längsrichtung der Kraftstoffleitung.

[0012] Vorzugsweise ist vorgesehen, dass die Einspeisevorrichtung einen Einspeisekanal mit einer Einspritzöffnung aufweist, wobei der Einspeisekanal im Einspeisewinkel α zu der Kraftstoffleitung angeordnet ist.

[0013] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Einspeisevorrichtung ein Einspeisedüse aufweist, durch die Kraftstoffzusätze in die Kraftstoffzuleitung einspritzbar sind. Dadurch kann eine sehr feine Verteilung der einzuspeisenden Kraftstoffzusätze vorgenommen werden, so dass diese in sehr feiner Verteilung in die Kraftstoffzuleitung gelangen. Dadurch wird eine vorteilhafte Durchmischung in der Kraftstoffzuleitung erreicht.

[0014] Vorzugsweise ist vorgesehen, dass die Einspeisevorrichtung in einen an der Kraftstoffzuleitung gebildeten Einspeiseraum mündet, wobei der Einspeiseraum eine Breite d in Längsrichtung der Kraftstoffleitung besitzt und dass der zwischen der Einspeisevorrichtung und der Einspritzöffnung gebildete Kraftstoffströmungsweg eine Länge l aufweist, wobei gilt $l:d \geq 10$. Es hat sich herausgestellt, dass eine Kraftstoffleitung, in der ein Kraftstoffströmungsweg mit einer derartigen Mindestlänge gebildet ist, von Vorteil ist, um die geforderte vorteilhafte Kraftstoffmischung an der Einspritzöffnung zu erreichen. Mit anderen Worten, der Kraftstoffströmungsweg mit einer derartigen Mindestlänge bietet ausreichend Zeit, um eine vorteilhafte Durchmischung des Kraftstoffs mit den eingespeisten Kraftstoffzusätzen zu erreichen. Der Einspeiseraum kann beispielsweise einen runden Querschnitt aufweisen.

Kurzbeschreibung der Figur

[0015] Figur: Schematische Schnittdarstellung der "in Injektor"-Wassereinspritzung

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0016] Die vorliegende Erfindung löst die Aufgabe, der effizienten Herstellung von Mischungen aus Kraftstoff und Wasser, mit dem Ziel die Schadstoffemissionen von Verbrennungsmotoren zu minimieren.

[0017] In dem Verfahren gemäß Aspekt (1) der Erfindung ist es bevorzugt, dass die Einspeisung der Tensidkomponente, umfassend die genannten Komponenten A, C und D, zu der Kraftstoffkomponente B in einem Einspeisewinkel α erfolgt, wobei gilt: $80^\circ \leq \alpha \leq 100^\circ$.

[0018] Weiterhin ist es bevorzugt, dass zwischen der Einspeisung in die Kraftstoffzuleitung **13** und der Einspritzöffnung **5** der Einspritzdüse **1** ein Kraftstoffströmungsweg **23** der Länge l gebildet ist, wobei die Länge l mindestens dem 10-fachen eines Durchmessers D einer Einspeisekammer **20**, die an der Kraftstoffzuleitung **13** für die Einspeisung gebildet ist, entspricht.

[0019] In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des Verfahren (1) liegt die Kraftstoffmischung im Bereich von 200 bis 3000 bar, bevorzugt 500 bis 2500 bar vor. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Menge an zugefügter Tensidkomponente von 1,5 bis 50 Gew.%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.% bezogen auf die Gesamtkraftstoffmischung beträgt. Ebenfalls bevorzugt ist, dass die Menge an zugefügter amphiphiler Komponente (C + D) von 0,05 bis 20 Gew.%, bevorzugt von 0,25 bis 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtkraftstoffmischung beträgt. Für den Einspeisewinkel α gilt: $87^\circ \leq \alpha \leq 93^\circ$, vorzugsweise $\alpha = 90^\circ$.

[0020] In dem Verfahren von Aspekt (1) ist die Komponente A vorzugsweise ausgewählt ist aus sauerstoffhaltigen Molekülen einschließlich Wasser, ein- und mehrwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Ethanol, Ethylenglycol und Glycerin, wasserlösliche Peroxide, wie Wasserstoffperoxid und Percarbonate, und Mischungen derselben, wobei Wasser bevorzugt ist, und besonders bevorzugt die Komponente (A) weiterhin wasserlösliche Additive, einschließlich verbrennungsfördernde Salze, wie Ammoniumnitrat, oder Biozide beinhaltet. Die Komponente B ist vorzugsweise ausgewählt aus Benzin, Diesel, Kerosin, Biodiesel, Fischer-Tropsch-Diesel, Fischer-Tropsch-Benzin, Kerosin, Heizöl, Schiffsdiesel, Rohöl und deren Derivaten, nachwachsenden Rohstoffe wie Biodiesel oder Pflanzenöl und Mischungen derselben, wobei Kraftstoffe, die strukturell den Mitteldestillaten (Dieselkraftstoff) und schweren Fraktionen (Marine Diesel) des Rohöls entsprechen, bevorzugt sind und/oder wobei die Komponente (B) öllösliche Additive, einschließlich cetanzahlverbessernde Alkylperoxide und/oder Alkylnitrate beinhaltet.

[0021] Die Komponente C ist vorzugsweise ausgewählt aus organischen Molekülen, die nur die Atomsorten C, H, O, N enthalten, und deren Molekülstruktur polare und unpolare Bereiche aufweist, wie zum Beispiel nichtionische Tenside (Fettsäuren, polyalkoxylierten Fette, Alkylester, Alkohole, Polysorbate usw.), ionische Tenside (die hydrophile Gruppe, bestehend aus dem Tensidion und einem Gegenion, wie Ammoniumsalze, Carboxylate usw.) und amphotere Tenside (Kation und Anion sind durch kovalente Bindungen verknüpft, wie Betaine usw.), amphiphilen Blockcopolymeren (PEP-b-PEO usw.) und Mischungen derselben wobei ionische und/oder nichtionische Tenside besonders bevorzugt sind.

[0022] Die Komponente D ist vorzugsweise ausgewählt aus Molekülen, die nur die Atomsorten C, H, O, N enthalten, wie zum Beispiel Cotensiden, deren Molekülstruktur polare und unpolare Bereiche aufweist, wie ein- oder mehrwertige Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 3 oder mehr C-Atomen im hydrophoben Molekülteil, Schmiermitteln, Korrosionsschutzmitteln, Ammoniak, Ethanolamin und anderer basischer Aminen, Harnstoff und anderer NO_x -reduzierender Substanzen und Mischungen derselben wobei basische Amine besonders bevorzugt sind.

[0023] In dem Verfahren von Aspekt (1) der Erfindung werden vorzugsweise die folgenden Mengen an Komponenten A, B, C und D zur Erzeugung der Kraftstoffmischung eingesetzt:
Der Anteil der Komponente A: 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonderes bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%.

[0024] Der Anteil der Komponente B: 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 97 Gew.-%, und/oder 60 bis 95 Gew.-%.

[0025] Der Anteil der Komponente C: 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.05 bis 15 Gew.-%, und/oder 1 bis 10 Gew.-%.

[0026] Der Anteil der Komponente D 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.05 bis 15 Gew.-%, und/oder 1 bis 10 Gew.-%.

[0027] In dem Verfahren von Aspekt (1) ist die Kraftstoffmischung vorzugsweise eine w/o Mikroemulsion, eine w/o Nanoemulsion, eine w/o Miniemulsion, eine w/o Emulsion, eine bikontinuierliche Mikroemulsion, eine o/w Mikroemulsion, eine o/w Nanoemulsion, eine o/w Miniemulsion, eine o/w Emulsion, eine w/o/w Emulsionen oder eine o/w/o Emulsion, eine dreiphasige Mischung mit einer Mikroemulsionsphase und insbesondere eine bikontinuierliche Mikroemulsion. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Kraftstoffmischung ein dreiphasiges Gemisch ist, wobei eine der drei Phasen eine bikontinuierliche Mikroemulsionsphase darstellt.

[0028] Weiterhin bevorzugt ist, dass in den Kraftstoffmischungen die Grenzflächenspannung zwischen Komponente (B) und Komponente (A) von 10^{-6} bis 10^{-1} mN/m beträgt. Ebenfalls bevorzugt ist, dass die Kraftstoffmischung eine interne Strukturgröße (Größe der hydrophoben Domäne (B) und/oder der hydrophilen Domäne (A) und oder der dispergierten Phase) im Bereich von 0.1 nm bis 50 µm aufweist.

[0029] Schließlich ist in dem Verfahren von Aspekt (1) noch bevorzugt, dass der Kraftstoffmischung Leckölmischungen zugemischt werden, die im Einspritzsystem anfallen und im Kreis geführt anteilig im Hochdruckteil des Kraftstoffsystems erneut dem neuen Gemisch zugemischt werden; und/oder dass Wasser und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) aus dem Abgas des Motors auskondensiert und zurückgeführt werden und als Teile der Komponenten (A) und (B) fungieren.

[0030] In der einzigen Figur ist eine erfindungsgemäße Einspritzdüse für Verbrennungskraftmaschinen zur Einspritzung einer Kraftstoffmischung schematisch im Schnitt dargestellt. Die Einspritzdüse weist eine Düsen spitze **3** auf mit mindestens einer Einspritzöffnung **5**. Die Einspritzöffnung **5** wird mittels einer mit einer einem Düsenadelsitz zusammenwirkenden Düsenadel verschlossen. Ein Düsenkanal **11** mündet in die Einspritzöffnung **5**. Dem Düsenkanal **11** wird über eine Kraftstoffzuleitung **13**, die in der Einspritzdüse angeordnet ist, Kraftstoff zugeführt. An der Kraftstoffzuleitung **13** ist eine Einspeisevorrichtung **15** vorgesehen, die zur Einspeisung von Kraftstoffzusätzen in den durch die Kraftstoffzuleitung **13** geleiteten Kraftstoff dient.

[0031] An der Kraftstoffzuleitung **13** ist ein Einspeiseraum **20** gebildet, in die die Einspeisevorrichtung **15** mündet. Der Einspeiseraum kann beispielsweise einen runden Querschnitt aufweisen und als Bohrung ausgebildet sein.

[0032] Die Einspeisevorrichtung **15** weist einen Einspeisekanal **17** mit einer Einspeiseöffnung **19** auf. Diese können beispielsweise Teil einer Einspeisedüse **21** sein, durch die die Kraftstoffzusätze in den Einspeiseraum und damit in die Kraftstoffzuleitung einspritzbar sind.

[0033] Mittels der Einspeisevorrichtung **15** wird der Kraftstoffzusatz in einem Einspeisewinkel α zu der Kraftstoffflussrichtung in der Kraftstoffzuleitung **13** dem Kraftstoff zugeführt, wobei gilt: $80^\circ < \alpha < 100^\circ$. In dem in der Figur dargestellten Ausführungsbeispiel ist der Einspeisewinkel $\alpha = 90^\circ$.

[0034] Es kann vorgesehen sein, dass der Einspeisekanal **17** im Einspeisewinkel α zu der Kraftstoffzuleitung angeordnet ist. Mit anderen Worten: Der Einspeisewinkel α wird dadurch erreicht, dass die den Kraftstoff bzw. die Kraftstoffzusätze führenden Leitungen in den Einspeisewinkel α zu einander angeordnet sind.

[0035] Der zwischen der Einspeisevorrichtung **15** und der Einspritzöffnung **5** in der Kraftstoffzuleitung **13** gebildete Kraftstoffströmungsweg **23** weist eine Länge l auf. Dieser Kraftstoffströmungsweg **23** ermöglicht eine Vorvermischung des Kraftstoffs mit den Kraftstoffzusätzen.

[0036] Der Einspeiseraum **20** hat eine Breite d in Längsrichtung der Kraftstoffzuleitung **13**. Es hat sich herausgestellt, dass die Länge l des Kraftstoffströmungswegs **23** besonders vorteilhaft ist, wenn sie mindestens das 10-fache der Breite d des Einspeiseraums **20** besitzt. Dadurch wird erreicht, dass ein ausreichender Weg zwischen dem Einspeisepunkt des Kraftstoffzusatzes in den Einspeiseraum **20** und der Einspritzöffnung **5** vorliegt, um eine vorteilhafte Vorvermischung des Kraftstoffs mit dem Kraftstoffzusatz zu erreichen.

[0037] Die in der Figur dargestellte Einspritzdüse **1** kann beispielsweise Teil eines Einspritzsystems für eine Verbrennungskraftmaschine sein.

[0038] Die Beimischung von Kraftstoffzusätzen wie beispielsweise Wasser erfolgt somit in einem definierten Abstand I zum Düsennadelsitz 7 bzw. zu der mindestens einen Einspritzöffnung, unmittelbar in die Kraftstoffzuleitung 13 der Einspritzdüse 1. Auf dem Kraftstoffströmungsweg 23 vom Ort der Einspeisung bis zum Düsennadelsitz 7 findet bereits eine Vorvermischung des Kraftstoffs mit den Kraftstoffzusätzen statt, die im Bereich der Düsennadelspitze 7 weiter intensiviert und vervollständigt wird. Durch die hohen Scherkräfte direkt im Öffnungsspalt zwischen Düsennadel 9 und Düsennadelsitz 7 vermischen und emulgieren beispielsweise in dem Kraftstoffzusatz enthaltenes Wasser und Kraftstoff unter Ausnutzung der ultraniedrigen Grenzflächenspannung, die durch Zugabe von speziellen Tensidmischungen erreicht wird.

[0039] Der Gesamtvorgang der Emulgierung von als Kraftstoffzusatz eingespeistem Wasser durchläuft somit folgende Stufen:

- a) Wasserbeimischung und erste Emulsionsbildung im Bereich der Wassereinspeisung
- b) Weitere Homogenisierung der Emulsion auf dem Kraftstoffströmungsweg 23 von der Einspeisung bis zum Düsennadelsitz 7
- c) Eintrag hoher Scherenergie im Bereich des Öffnungsspalt zwischen Düsennadel 9 und Düsennadelsitz 7
- d) Letztmalige Emulgierung im Bereich der Einspritzöffnung 5 während der Einspritzung
- e) Zerstäubung (atomisation) beim Austritt der Emulsion aus den Einspritzöffnungen 5 in Dieseltröpfchen mit interner Nanostruktur (**Fig. 2**) Eine Feinstverteilung von Wasser im Kraftstoff ist so innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde möglich. Das erlaubt erfindungsgemäß die Variation des Mischungsverhältnisses betriebspunktspezifisch, wodurch in jedem Lastpunkt des Motors ein Optimum bezüglich des Schadstoffausstoßes, der Motorleistung und des Verbrauchs erreicht wird.

[0040] Flexiblerweise können sowohl Mikroemulsionen als auch Emulsionen mit sehr niedrigem Tensidbedarf von 1%, oder weniger, erzeugt werden. Der Kernpunkt des Effektes der feinverteilten Wasserbeimischung ist, dass das Wasser und der Kraftstoff auch im Brennraum des Motors optimal nebeneinander vorliegen und so effizient Schadstoffemissionen, insbesondere Ruß und Stickoxide, eines Verbrennungsmotors schon im Augenblick der Entstehung unterdrücken.

[0041] Außerdem kommt bei dieser Art der Wasserbeimischung der Steuerteil der Einspritzdüse nicht mehr mit dem Wasser in Berührung, so dass eventuell mögliche Kavitationseffekte in diesem Bereich der Einspritzdüse durch die Anwesenheit des Wassers ausgeschlossen werden können. Gemäß der Erfindung können als hydrophobe Komponente B Benzin (beliebige Oktanzahl), Diesel, Kerosin, Biodiesel, Fischer-Tropsch-Diesel, Fischer-Tropsch-Benzin, Kerosin, Heizöl, Schiffsdiesel, Rohöl und deren Derivate oder nachwachsende Rohstoffe wie Biodiesel oder Pflanzenöl eingesetzt werden. Die hydrophile Komponente A ist aus Wasser, ein- und mehrwertigen Alkoholen, Peroxiden und/oder entsprechenden Mischungen zusammengesetzt. Hydrophobe Komponente B und hydrophile Komponente A sind in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar. Die Mischungen sind so ausgelegt, dass bei einer extrem kurzen Mischzeit und ohne einen großen Energieeintrag eine Feinstverteilung der hydrophoben und hydrophilen Komponenten erreicht wird. Dabei ist die Wahl der amphiphilen Komponente C von großer Bedeutung. Amphiphile werden so ausgewählt, dass in dem gewünschten Temperaturintervall (zum Beispiel Betriebstemperatur des Einspritzsystems von ca. $(80 \pm 10)^\circ\text{C}$) die Grenzflächenspannung zwischen hydrophoben und hydrophilen Komponenten auf ein Minimum herabgesetzt wird. Dabei kann sich eine Mikroemulsion oder eine Emulsion ausbilden, je nach molekularen Struktur und Konzentration des Amphiphils. Aus dieser Sicht ist die Erfindung universell. Abhängig von den Anforderungen an die Abgaswerte kann die Menge der amphiphilen Komponente auf ein Minimum (z. B.: $< 0,05$ Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge) reduziert werden. Die amphiphile Komponente C und Hilfskomponente D sind aus Substanzen ausgewählt, die aschefrei verbrennbar sind, d.h. aus Elementen C (Kohlenstoff), H (Wasserstoff), O (Sauerstoff) und N (Stickstoff) bestehen. Die Mischungen können außerdem beliebige Additive enthalten, bei denen es sich um verbrennungsbeschleunigende, katalytisch aktive, biozide, gefrierpunktabenkende, viskositätsverändernde, leitfähigkeitsverändernde, antistatische Substanzen handeln kann. Die Herstellung der Mischung in der Einspritzdüse, also unmittelbar vor der eigentlichen Einspritzung erlaubt sofortige Reaktion des Mischsystems auf Lastwechsel. Der Anteil der hydrophilen Komponente im Kraftstoff wird nach Bedarf entsprechend dem Lastwechsel variiert und der Verbrennungsprozess wird hinsichtlich des Schadstoffausstoßes und Kraftstoffverbrauchs optimiert.

[0042] Durch Verlagerung der Mischkammer unmittelbar vor den Düsennadelsitz 7 lässt sich die Totzeit zwischen Emulsions- und/oder Mikroemulsionsbildung und Bereitstellung in der Einspritzdüse auf ein Mindestmaß reduzieren („in Injektor-Mischung“). Damit liegt bei einem Lastwechsel des Motors die „neue“ Mischung nach nur wenigen Millisekunden (ms) praktisch sofort vor. Dieses Ziel wurde bei der Entwicklung eines neuen Einspritzsystems verfolgt.

[0043] Im Hochdruckbereich des Einspritzsystems eines direkt einspritzenden Verbrennungsmotors herrschen üblicherweise laminare Strömungen. Eine kleine Menge des Kraftstoffs wird durch eine Hochdruckpumpe auf einen vom Motor- und Einspritzsystemtyp abhängenden Druck verdichtet und eingespritzt, wobei ein Teil des Kraftstoffs als Treibstoff für die Verbrennung und ein Teil als Schmiermittel und hydraulische Flüssigkeit für die Einspritzdüse **1** benutzt werden. Die dabei entstehende Leckage wird in den Niederdruckbereich eingespeist und wiederholt durch die Hochdruckpumpe gefördert. Bei einem Piezoinjektor entfällt die Leckage. Durch eine optimale Anordnung der Einspeisevorrichtung **15** und unter Ausnutzung des statischen Druckabfalls bei geringen Druckunterschieden in Kraftstoffzuleitung **13** und Einspeisevorrichtung **15**, kann eine örtliche turbulente Strömung erzeugt werden, die auf mikroskopischer Ebene eine Verwirbelung der Wasser- und Kraftstoffströme erzeugt. Auf nanoskopischer Ebene muss die Grenzflächenspannung zwischen Kraftstoffzusatz und Kraftstoff auf einen Wertebereich von 10^{-6} bis 10^{-1} mN/m herabgesetzt werden, um eine Feinverteilung des Kraftstoffzusatzes im Kraftstoff innerhalb kürzester Zeit zu ermöglichen. Nur in so einem energetisch günstigen Zustand kann eine Domänengröße im Nanometer- bis Mikrometer-Bereich erzielt werden. Diese niedrigen Werte der Grenzflächenspannung zwischen zwei prinzipiell nicht mischbaren Flüssigkeiten, wie Wasser und Kraftstoff kann durch Zugabe von Amphiphilen (Tensiden) erreicht werden. Dabei werden die Amphiphile nach bestimmten Kriterien ausgesucht und auf das vorliegende System (abhängig von der chemischen Zusammensetzung und gewünschten Temperaturlage) angepasst. Die amphiphile Komponente (C) kann in der späteren Anwendung dem Kraftstoff (der hydrophoben Komponente (B) oder auch der polaren Komponente Wasser (A)) beigemischt werden, wobei sich jeweils eine einphasige Lösung ausbildet und die Charakteristiken des Kraftstoffs (Viskosität, Gefrier- und Siedetemperaturen, Cetan- oder Oktanzahl, Zündwilligkeit) geringfügig beeinflusst werden. Da die Amphiphile meistens Sauerstoffatome in der molekularen Struktur enthalten, ändert sich das Sauerstoff-Kohlenstoffverhältnis im Kraftstoff, was ähnlich wie beim Biodiesel schon zu einer Minderung der Rußemissionen führen kann. Die amphiphile Komponente (C) kann in einem Zusatztank mitgeführt werden, wobei sich die größten Einsparungen der Masse der Komponente (C) ergeben, da die Dosierung an die Dosierung der hydrophilen Komponente (A) gekoppelt ist. Die Amphiphile Komponente (C) kann besonders bevorzugt der hydrophilen Komponente (A) zugemischt werden. Im Fall der Rückgewinnung des Wassers aus der Verbrennungsreaktion durch Kondensation des Abgases, ist es sinnvoll die amphiphile Komponente dem Kraftstoff beizumischen und auf die Installation eines Zusatztanks zu verzichten. Im Folgenden werden die Zusammensetzungen der Systeme beschrieben, die für die Erzeugung der Mischung aus einer polaren Komponente A, einer unpolaren Komponente B und einer amphiphilen Komponente C und einer Hilfskomponente D im Hochdruckbereich des Einspritzsystems und für weitere Verwendung als Kraftstoff genutzt werden können.

Definitionen:

[0044] Im Folgenden werden die für das Verständnis der aufgeführten Phasendiagramme notwendige Größen aufgeführt.

$$\alpha = \frac{m_B}{m_B + m_A},$$

wobei Index B die hydrophobe Komponente (B) und Index A die hydrophile Komponente (A) bezeichnen und m_i die Masse eines Stoffes bezeichnet.

$$\gamma = \frac{m_C}{m_{\text{gesamt}}},$$

wobei Index C die amphiphile Komponente (C) bezeichnet.

$$\delta_{C,i} = \frac{m_{C,i}}{\sum m_{C,i}},$$

gibt den Massenanteil einer amphiphilen Substanz in der Gesamtmasse der amphiphilen Komponente C.

$$\eta = \frac{n_B}{n_{\text{Sä}}}$$

wurde für die Berechnung der Teilneutralisation, wobei n_{Base} und $n_{\text{Säure}}$ die Stoffmengen sind, eingeführt.

$$\psi = \frac{m_{Alkohol}}{m_A},$$

gibt den Massenanteil eines Alkohols in der hydrophilen Komponente (A).

$$\varepsilon_{Salz,i} = \frac{m_{Salz,i}}{m_A},$$

gibt den Massenanteil eines Salzes in der hydrophilen Komponente (A).

[0045] Die Zusammensetzung der Mischungen wird in Gewichtsprozent angegeben:

$$Gew.\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} 100\%$$

Anmerkungen zur Herstellung:

a) Mischung von Mikroemulsionen: Für die Herstellung einer Mikroemulsion (oder einer dreiphasigen Mischung mit einer bikontinuierlichen Phase) im Hochdruckbereich des Einspritzsystems ist die Kenntnis der Randparameter erforderlich. In der motornahen Umgebung beträgt die Betriebstemperatur ca. 80°C. Unter der Annahme, dass nur die Menge des wasserhaltigen Kraftstoffs hergestellt wird, die zur Verbrennung benutzt wird, und der Rücklauf im Kreis geführt wird, nimmt die Temperaturinvarianz der Mikroemulsion eine untergeordnete Rolle ein. Das System muss in einem Temperaturbereich von $T = (80 \pm 20)^\circ\text{C}$ ein Einphasengebiet aufweisen und effizient sein. Ein weiterer Parameter, der bei der Formulierung berücksichtigt werden muss, ist der Druck. Änderung des Druckes beeinflusst das Phasenverhalten von komplexen Fluiden. Für den Fall einer Mikroemulsion wurde der Einfluss des Druckes am Beispiel eines ternären Systems überprüft. Pro 100 bar werden die Phasengrenzen eines oder eines ionischen (Kahlweit, M. et al., General Patterns of the Phase-Behavior of Mixtures of H₂O, Nonpolar-Solvents, Amphiphiles, and Electrolytes .2., Langmuir, 5(2): p. 305–315 (1989)) Mikroemulsionssysteme (Phasenabfolge nichtionisch: $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$, ionisch: $\bar{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$) mit Dieselkraftstoff um $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturwerten verschoben, die Effizienz des Systems bleibt unverändert. In heutigen Einspritzsystemen werden Einspritzdrucke von 1000 bis 2500 bar erzeugt. Die Endformulierung der Mikroemulsion muss so gewählt werden, dass z. B. Einphasengebiet bei Atmosphärendruck bezüglich der Temperaturachse entsprechend niedriger liegt.

[0046] Im Folgenden werden Beispiele der Mischungen aufgeführt, die im Fall einer dreiphasigen Mischung oder einer Mikroemulsion für eine Betriebstemperatur von 80°C und den Betriebsdruck von 2000 bar ausgelegt sind. Durch die geringe Änderung der Tensidmischung können die Formulierungen problemlos auf andere Bedingungen, insbesondere Temperatur oder Druck, angepasst werden.

b) Mischung von Nanoemulsionen: Für die Herstellung einer Emulsion ist der Tensidbedarf niedriger als für die Herstellung einer Mikroemulsion. Abhängig von der Tensidstruktur und Betriebstemperatur werden w/o (Wasser in Kraftstoff) oder o/w (Kraftstoff in Wasser) Emulsionen hergestellt, die sich in der dispergierten und kontinuierlichen Phasen unterscheiden.

1. System H₂O/EtOH/NH₄NO₃-Diesel-Ölsäure(ÖS)/Monoethanolamin(MEA)/Diethanolamid(OD4) mit $\delta_{(ion)} = 0.60$, $\delta_{(OD4)} = 0.40$, $\psi = 0.25$, $\varepsilon = 0.006$, $n = 0.45$ und $\alpha = 0.50$ mit $\gamma_{inv} = 0.193$. a) Mikroemulsion $T = (90 \pm 5)^\circ\text{C}$:

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
B: hydrophobe Komponente			
Diesel	87.00–50.00	87.00–50.00	87.00–70.00
C: amphiphile Komponente			
Ölsäure/Monoethanolamin/ Diethanolamid	10.00–20.00	10.00–20.00	10.00–15.00

A: hydrophile Komponente			
Wasser (destilliert) • inklusive Salz (NH ₄ NO ₃) und Alkohol (EtOH)	3.00–35.00	3.00–35.00	3.00–35.00

2. System H₂O/n-PrOH/NH₄NO₃-Diesel-Ölsäure(ÖS)/Monoethanolamin (MEA) /Diethanolamid(OD4) $\delta_{(\text{ion})} = 0.70$, $\delta_{(\text{OD4})} = 0.30$, $\Psi = 0.20$, $\epsilon = 0.008$, $n = 0.43$ und $\alpha = 0.50$ mit $\gamma_{\text{inv}} = 0.193$. a) Mikroemulsion T = (90 ± 5)°C:

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
B: hydrophobe Komponente			
Diesel	87.00–50.00	87.00–50.00	87.00–70.00
C: amphiphile Komponente			
Ölsäure/Monoethanolamin/ Diethanolamid	8.00–14.80	8.00–14.80	8.00–13.50
A: hydrophile Komponente			
Wasser (destilliert) • inklusive Salz (NH ₄ NO ₃) und Alkohol (PrOH)	3.00–35.00	3.00–50.00	3.00–50.00

3. System H₂O/Korrosionsschutz-/Gefrierschutz-Additiv-Diesel-Sorbitanmonooleat (SMO)/Polysorbat 80(Tween 80) mit $\delta_{(\text{SMO})} = 0.80$ und $\delta_{(\text{Tween 80})} = 0.20$.

b) Nanoemulsion:

Komponente	Gew.-%	Gew.-%(Präferenz)	Gew.-%(bes. Präferenz)
B: hydrophobe Komponente			
Diesel	91.00–81.00	91.00–81.00	91.00–85.00
C: amphiphile Komponente			
SMO/Tween 80	1.00–3.00	1.00–3.00	1.50–3.00
A: hydrophile Komponente			
Wasser (destilliert) • inklusive Korrosionsschutz und Gefrierschutz-Additiv	5.00–20.00	8.00–16.00	8.00–16.00

Abgasuntersuchungen

[0047] In allen Fällen kann eine Reduktion der Ruß- und Stickoxid-Emissionen beim On-Injector Blending mit einem 4-Zylinder-Industriemotor mit Common-Rail-Einspritzung (1400 bar), Ladeluftkühlung und gekühlter AGR der DEUTZ AG bei den ausgewählten Betriebspunkten B50 ($n = 1565 \text{ min}^{-1}$, $p_{\text{me}} = 10 \text{ bar}$) und C100 ($n = 1853 \text{ min}^{-1}$, $p_{\text{me}} = 18 \text{ bar}$) festgestellt werden.

a) Mikroemulsionen: 1. System

Betriebspunkt	Ruß (FSN)	NO _x
B50	bis zu –98%	bis zu –45%
C100	bis zu –92%	bis zu –62%

b) Nanoemulsionen:

Betriebspunkt	Ruß (FSN)	NO _x
B50	bis zu -84%	bis zu -39%
C100	bis zu -79%	bis zu -42%

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 10334897 A1 [0003]
- US 4158551 [0004]
- EP 0012292 [0004]
- CA 1137751 [0004]
- US 4244702 [0004]
- CA 2048906 [0004]
- US 5104418 [0004]
- US 5259851 [0004]
- DE 4307943 [0004]
- US 2002129541 [0004]
- US 2003134755 [0004]
- US 2004255509 [0004]
- WO 2007/063036 A2 [0004, 0004]
- US 3876391 [0004]
- US 4465494 [0004]
- US 4451265 [0004]
- US 4451267 [0004]
- US 4526586 [0004]
- US 4557734 [0004]
- US 4744796 [0004]
- US 4599088 [0004]
- NZ 506262 [0004]
- RU 2217479 [0004]
- GB 2434372 [0004]
- WO 2011/042432 [0006, 0007]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Warnatz, J. et al., Verbrennung, Springer, Berlin (2001) [0002]
- Warnatz, J. et al., Verbrennung, Springer, Berlin (2001) [0002]
- Bedford, F. et al., SAE Technical Papers, 2000-01-2938 (2000) [0003]
- Dörksen, H. et al., Vorgelagerte Kraftstoffmenge bei geschichteter Diesel-Wasser-Einspritzung, MTZ (2007) [0003]
- Simon, C. and Pauls, R., Einfluß der geschichteten Wassereinspritzung auf das Abgas- und Verbrauchsverhalten eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung, MTZ (2004) [0003]
- Schmelzle, P. et al., Aquazole: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications, SAE Technical Papers, 2000-01-1861 (2000) [0003]
- Matheaus, A.C. et al., Society of Automotive Engineers, PT-111 (Alternative Diesel Fuels): p. 1–11 (2004) [0004]
- Gunnerman, R., Aqueous Fuel for Internal Combustion Engine and Method of Preparing Same, MX9604555 (1998) [0004]
- Schmelzle, P. et al., Aquazole: An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications, SAE Papers, 2000-01-1861 (2000) [0004]
- Lif, A., A Microemulsion Fuel Containing a Hydrocarbon Fraction, Ethanol, Water and an Additive Comprising a Nitrogen-Containing Surfactant and an Alcohol, MXPA03005242 (2004) [0004]
- Kahlweit, M. et al., General Patterns of the Phase-Behavior of Mixtures of H₂O, Non-polar-Solvents, Amphiphiles, and Electrolytes .2., Langmuir, 5(2): p. 305–315 (1989) [0045]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer ein Einspritzsystem aufweisenden Verbrennungskraftmaschine, umfassend das in-situ Herstellen einer Kraftstoffmischung bestehend aus einer polaren Komponente A, einer unpolaren Kraftstoffkomponente B und einer amphiphilen Komponente C und einer Hilfskomponente D in einer Einspritzdüse (1) des Einspritzsystems der Verbrennungskraftmaschine bei einem Druck von 100 bis 4000 bar, und Einspritzen der erhaltenen Kraftstoffmischung in den Verbrennungsraum der Verbrennungskraftmaschine, wobei die Einspeisung der Tensidkomponente, umfassend die genannten Komponenten A, C und D, zu der Kraftstoffkomponente B in die Kraftstoffzuleitung (13) der Einspritzdüse (1) erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einspeisung der Tensidkomponente, umfassend die genannten Komponenten A, C und D, zu der Kraftstoffkomponente B in einem Einspeisewinkel α erfolgt, wobei gilt: $80^\circ \leq \alpha \leq 100^\circ$.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei zwischen der Einspeisung in die Kraftstoffzuleitung (13) und der Einspritzöffnung (5) der Einspritzdüse (1) ein Kraftstoffströmungsweg (23) der Länge l gebildet ist, wobei die Länge l mindestens dem 10-fachen eines Durchmessers d eines Einspeiseraums (20), die an der Kraftstoffzuleitung (13) für die Einspeisung gebildet ist, entspricht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei

- (i) die Kraftstoffmischung im Bereich von 200 bis 3000 bar, bevorzugt 500 bis 2500 bar vorliegt; und/oder
- (ii) die Menge an zugefügter Tensidkomponente von 1,5 bis 50 Gew.%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.% bezogen auf die Gesamtkraftstoffmischung beträgt; und/oder
- (iii) die Menge an zugefügter amphiphiler Komponente (C + D) von 0,05 bis 20 Gew.%, bevorzugt von 0,25 bis 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtkraftstoffmischung beträgt; und/oder
- (iv) für den Einspeisewinkel α gilt: $87^\circ \leq \alpha \leq 93^\circ$, vorzugsweise $\alpha = 90^\circ$; und/oder
- (v) der Einspeiseraum (20) einen runden Querschnitt aufweist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei

- (i) die Komponente A ausgewählt ist aus sauerstoffhaltigen Molekülen einschließlich Wasser, ein- und mehrwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Ethanol, Ethylenglycol und Glycerin, wasserlösliche Peroxide, wie Wasserstoffperoxid und Percarbonate, und Mischungen derselben, wobei Wasser bevorzugt ist, und besonders bevorzugt die Komponente (A) weiterhin wasserlösliche Additive, einschließlich verbrennungsfördernde Salze, wie Ammoniumnitrat, oder Biozide beinhaltet; und/oder
- (ii) die Komponente B ausgewählt ist aus Benzin, Diesel, Kerosin, Biodiesel, Fischer-Tropsch-Diesel, Fischer-Tropsch-Benzin, Kerosin, Heizöl, Schiffsdiesel, Rohöl und deren Derivaten, nachwachsenden Rohstoffe wie Biodiesel oder Pflanzenöl und Mischungen derselben, wobei Kraftstoffe, die strukturell den Mitteldestillaten (Dieselkraftstoff) und schweren Fraktionen (Marine Diesel) des Rohöls entsprechen, bevorzugt sind und/oder wobei die Komponente (B) öllösliche Additive, einschließlich cetanzahlverbessernde Alkylperoxide und/oder Alkylnitrate beinhaltet; und/oder
- (iii) die Komponente C ausgewählt ist aus organischen Molekülen, die nur die Atomsorten C, H, O, N enthalten, und deren Molekülstruktur polare und unpolare Bereiche aufweist, wie zum Beispiel nichtionische Tenside (Fettsäuren, polyalkoxilierten Fette, Alkylester, Alkohole, Polysorbate usw.), ionische Tenside (die hydrophile Gruppe, bestehend aus dem Tensidion und einem Gegenion, wie Ammoniumsalze, Carboxylate usw.) und amphotere Tenside (Kation und Anion sind durch kovalente Bindungen verknüpft, wie Betaine usw.), amphiphilen Blockcopolymere (PEP-b-PEO usw.) und Mischungen derselben wobei ionische und/oder nichtionische Tenside besonders bevorzugt sind; und/oder
- (iv) die Komponente D ausgewählt ist aus Molekülen, die nur die Atomsorten C, H, O, N enthalten, wie zum Beispiel Cotensiden, deren Molekülstruktur polare und unpolare Bereiche aufweist, wie ein- oder mehrwertige Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 3 oder mehr C-Atomen im hydrophoben Molekülteil, Schmiermitteln, Korrosionsschutzmitteln, Ammoniak, Ethanolamin und anderer basischer Aminen, Harnstoff und anderer NO_x -reduzierender Substanzen und Mischungen derselben wobei basische Amine besonders bevorzugt sind.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei

- der Anteil der Komponente A 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonderes bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%.
 - der Anteil der Komponente B 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 97 Gew.-%, und/oder 60 bis 95 Gew.-%.
 - der Anteil der Komponente C 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, und/oder 1 bis 10 Gew.-%.
 - der Anteil der Komponente D 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, und/oder 1 bis 10 Gew.-%.
- an der Kraftstoffmischung beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei

- (i) die Kraftstoffmischung eine w/o Mikroemulsion, eine w/o Nanoemulsion, eine w/o Miniemulsion, eine w/o Emulsion, eine bikontinuierliche Mikroemulsion, eine o/w Mikroemulsion, eine o/w Nanoemulsion, eine o/w Miniemulsion, eine o/w Emulsion, eine w/o/w Emulsionen oder eine o/w/o Emulsion, eine dreiphasige Mischung mit einer Mikroemulsionsphase und insbesondere eine bikontinuierliche Mikroemulsion ist; und/oder
- (ii) die Kraftstoffmischung ein dreiphasiges Gemisch ist, wobei eine der drei Phasen eine bikontinuierliche Mikroemulsionsphase darstellt; und/oder
- (iii) in den Kraftstoffmischungen die Grenzflächenspannung zwischen Komponente (B) und Komponente (A) von 10^{-6} bis 10^{-1} mN/m beträgt; und/oder
- (iv) die Kraftstoffmischung eine interne Strukturgröße (Größe der hydrophoben Domäne (B) und/oder der hydrophilen Domäne (A) und oder der dispergierten Phase) im Bereich von 0.1 nm bis 50 μ m aufweist; und/oder
- (v) der Kraftstoffmischung Leckölmischungen zugemischt werden, die im Einspritzsystem anfallen und im Kreis geführt anteilig im Hochdruckteil des Kraftstoffsystems erneut dem neuen Gemisch zugemischt werden; und/oder
- (vi) Wasser und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) aus dem Abgas des Motors auskondensiert und zurückgeführt werden und als Teile der Komponenten (A) und (B) fungieren.

8. Einspritzdüse (1) für Verbrennungskraftmaschinen zur Einspritzung einer Kraftstoffmischung mit einer Düsen Spitze (3) mit mindestens einer Einspritzöffnung (5), mit einer mit einem Düsennadelsitz (7) zusammenwirkenden Düsennadel (9) zum Verschließen der mindestens einen Einspritzöffnung (5), und mit einem Düsenkanal (11), der in die Einspritzöffnung (5) mündet, wobei dem Düsenkanal (11) über eine Kraftstoffzuleitung (13) Kraftstoff zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass an der Kraftstoffzuleitung (13) eine Einspeisevorrichtung (15) zur Einspeisung von Kraftstoffzusätzen in den durch die Kraftstoffzuleitung (13) geleiteten Kraftstoff angeordnet ist.

9. Einspritzdüse nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einspeisevorrichtung (15) den Kraftstoff in einem Einspeisewinkel α zu der Kraftstoffflussrichtung zuführt, wobei gilt: $80^\circ \leq \alpha \leq 100^\circ$.

10. Einspritzdüse nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einspeisevorrichtung (15) einen Einspeisekanal (17) mit einer Einspeiseöffnung (19) aufweist, wobei der Einspeisekanal (17) im Einspeisewinkel α zu der Kraftstoffzuleitung (13) angeordnet ist.

11. Einspritzdüse nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einspeisevorrichtung (15) eine Einspeisedüse (21) aufweist, durch die Kraftstoffzusätze in die Kraftstoffzuleitung (13) einspritzbar sind.

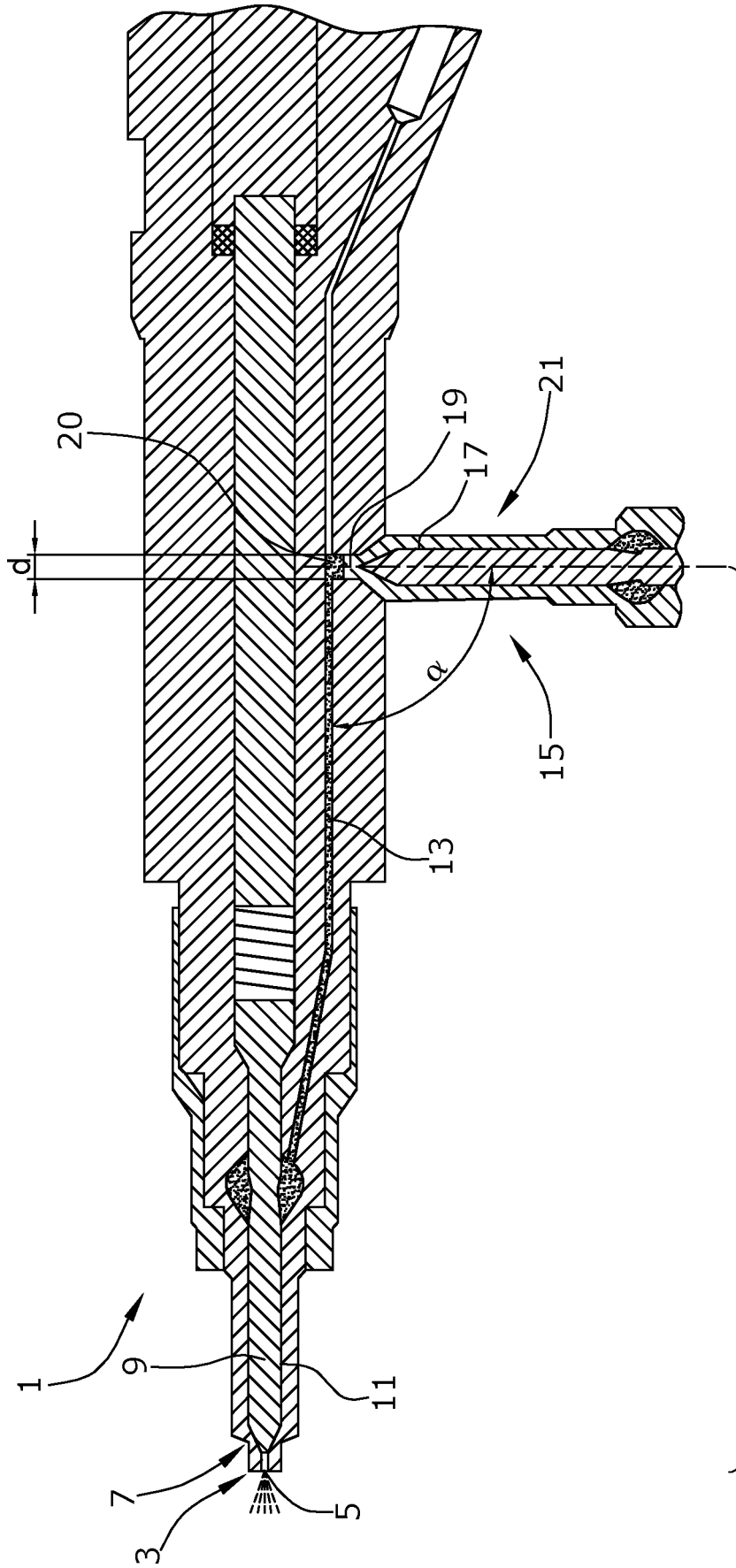
12. Einspritzdüse nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einspeisevorrichtung (15) in einen an der Kraftstoffzuleitung (13) gebildeten Einspeiseraum (20) mündet, wobei der Einspeiseraum (20) eine Breite d in Längsrichtung der Kraftstoffleitung (13) besitzt, und dass der zwischen der Einspeisevorrichtung (15) und der Einspritzöffnung (5) gebildete Kraftstoffströmungsweg (23) eine Länge l aufweist, wobei gilt: $l/d \geq 10$.

13. Einspritzdüse nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Einspeiseraum (20) einen runden Querschnitt aufweist.

14. Einspritzsystem für Verbrennungskraftmaschinen mit mindestens einer Einspritzdüse (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 12.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur