

①9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer: **0 012 292**
B1

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
20.01.82

⑤1

Int. Cl.³: **C 10 L 1/32, C 10 L 1/10**

②1

Anmeldenummer: **79104804.4**

②2

Anmeldetag: **01.12.79**

⑤4

Kraftstoffe und Heizöle, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

③0

Priorität: **16.12.78 DE 2854437**

④3

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.80 Patentblatt 80/13

④5

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.01.82 Patentblatt 82/3

⑧4

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

⑤6

Entgegenhaltungen:
DE-A-2 210 856
DE-A-2 633 462
US-A-3 876 391

JAPANESE PATENTS GAZETTE, Teil I
Chemical, Woche X25, 28. Juli 1976,
Derwent Publ. London, GB,
MITSUBISHI OIL K.K.: „Smoke inhi-
biting fuel compsn-contg dispersed
phase aq hydrocarbond acid monionic
sufanctant“

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1,
Nr. 106, 19. September 1977,
Seite 2475C77

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 2,
Nummer 48, 31. März 1978,
Seite 9c78

⑦3

Patentinhaber: **BAYER AG, Zentralbereich Patente,**
Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk
(DE)

⑦2

Erfinder: **Boehmke, Günter, Dr.,**
Kurt-Schumacher-Ring 152, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

EP 0 012 292 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Kraftstoffe und Heizöle, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen wie Otto- und Dieselmotoren sowie Rotationskolbenmaschinen und Turbinen oder Heizöle für Ölfeuerungen, die in den für die jeweiligen Aggregate üblichen Treibstoffen oder Heizölen Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthalten; ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Es ist seit langem bekannt, dass die Verbrennung von Kraftstoffen, wie sie z.B. in Otto-, Diesel- und Wankelmotoren ausgenutzt wird, oder von Heizölen, durch Wasser verbessert wird. Dabei wurde sowohl vorgeschlagen, Wasser in den Verbrennungsraum zu düsen als auch in Emulsionsform mit dem Treibstoff oder dem Heizöl einzubringen. Letzteres ist in den DE-A- Nr. 1545509 und Nr. 2633462 beschrieben worden.

Beim Trennen der Emulsionen treten im allgemeinen zwei Schichten auf, die aus einer Wasser-in-Öl-Emulsion und einer Öl-in-Wasser-Emulsion bestehen. Letztere enthält jedoch den überwiegenden Anteil des Wassers und ausserdem ist besonders diese Schicht in ihrer Viskosität von der Temperatur abhängig. Unter 5°C ist die Durchgängigkeit durch die Filter und Düsen im allgemeinen nicht mehr gegeben.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass die Neigung zur Trennung von Emulsionen, insbesondere der W/O-Emulsionen, vermieden werden kann, wenn aus den nichtionischen Emulgatoren die Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Polyalkylenglykoläthern und aus dem Katalysator stammenden Salzen bestehen, entfernt werden. Dies wirkt sich besonders auf Wasser-in-Öl-Emulsionen niedriger Viskosität aus, während die Erscheinung naturgemäss bei Emulsionen hoher Viskosität (z.B. Lotionen und Cremes) kaum ins Gewicht fällt.

Es wurden dementsprechend Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltende Kraftstoffe oder Heizöle gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der nichtionische Emulgator weniger als 1000 ppm Salzanteile, weniger als 1 Gew.% Polyalkylenglykoläther und weniger als 1 Gew.% Glycerin und/oder Polyglycerin enthält.

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltenden Kraftstoffen oder Heizölen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man für die in an sich bekannter Weise erfolgende Herstellung einen nichtionischen Emulgator einsetzt, der weniger als 1000 ppm Salzanteile, weniger als 1 Gew.% Polyalkylenglykoläther und weniger als 1 Gew.% Glycerin und/oder Polyglycerin enthält.

Als nichtionische Emulgatoren seien beispielsweise Emulgatoren vom Alkyläther-, Alkan-carbonsäureester-, Alkan-carbonamid- oder Alkyl-amintyp genannt. Im einzelnen seien genannt die

1 bis 30 mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid enthaltenden Oxiäthylierungsprodukte von Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, von Alkylglykolen-1,2, von Fettsäuren, von Fettsäureamid, von Fettaminen, von synthetischen Fettsäuren, von Naphtensäuren, von Harzsäuren, von Alkylphenolen, von Aralkylphenolen oder von Veresterungsprodukten von Fettsäuren mit Glycerin, oder von Polyalkoholen.

Die nichtionischen Emulgatoren werden beispielsweise erhalten durch Umsetzung von 2 bis 50 mol Äthylenoxid oder Äthylenoxid und Propylenoxid mit (a) einem Alkohol mit 8 bis 22 C-Atomen, der geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann, mit (b) einem Alkylglykol-1,2 mit 10 bis 22 C-Atomen, mit (c) einer Fettsäure mit 10 bis 22 C-Atomen, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann, mit (d) Harzsäuren oder Naphtensäuren mit (e) einem Alkylphenol, wie Nonyl- oder Dodecylphenol oder Aralkylphenolen oder mit (f) Fetten, wie Rizinusöl, Kokosfett, Palmöl, Talgfett oder Schweinefett, Sonnenblumenöl, Safloröl, Olivenöl.

Ausführliche Beschreibungen dieser erfindungsgemäss einzusetzenden nichtionischen Emulgatoren sind in N. Schönfeldt, „Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte. Ihre Herstellung, Eigenschaften, Anwendung und Analyse“, Stuttgart 1976, und M.J. Schick, „Nonionic Surfactants“, M. Dekker, New York, 1976, zu finden.

Kennzeichnend für die Erfindung ist jedoch, dass nur gereinigte nichtionische Emulgatoren verwendet werden, die frei sind von Polyglykoläthern und Katalysatorsalzen, die im allgemeinen im Herstellungsprozess durch Nebenreaktionen mit Verunreinigungen oder Feuchtigkeit entstehen können. Die durch Umesterung bei der Oxiäthylierung der Fettsäuren oder Triglyceride (natürliche Fette) entstehenden Polyglykoläther müssen ebenfalls entfernt werden, da sie allein aus Wahrscheinlichkeitsgründen in grösseren Mengen (5 bis 18%) enthalten sind. Als Reinigungsmethoden zur Entfernung der genannten Anteile sind alle dem Fachmann geläufigen Verfahren geeignet.

Zur Reinigung kann die Eigenschaft der nichtionischen Emulgatoren genutzt werden, sich beim Erhitzen aus wässriger Lösung abzuscheiden. Wenn eine Mischung des Wassers mit Emulgator im Verhältnis 1:1 auf 90 bis 100°C erhitzt wird, scheidet sich eine wasserhaltige ca. 65%ige Emulgatorschicht unten ab und eine oben abgeschiedene, wässrige Schicht enthält die Polyglykoläther und die Katalysatorsalze. Die Alkalität aus dem Oxiäthylierungskatalysator (KOH, NaOH) wird mit Vorteil vor der Abtrennung durch Neutralisierung mit Schwefelsäure oder Essigsäure beseitigt. Diese Arbeitsweise entspricht etwa der in der DE-C Nr. 828839. Die Emulgatoren enthalten nach der Trocknung weniger als 0,01% Salze (von vorher 0,3 bis 0,5%) und vorzugsweise

weniger als 0,5% Polyäthylenglykoläther (von vorher 3 bis 8%).

Noch weniger aufwendig, aber genauso wirksam ist eine Reinigung über ein organisches, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, z.B. Toluol, bei der Emulgator und Lösungsmittel etwa im Verhältnis 1:1 gemischt werden. In die Lösung werden 5 bis 10 Gew.% Wasser und eventuell Säure, (wie z.B. Schwefelsäure oder Essigsäure) zur Neutralisation basischer Anteile eingerührt. Beim Stehen oder Separieren über eine Zentrifuge trennt sich eine wässrige Schicht unten ab. Diese enthält den Polyglykoläther und die Salze. Da diese Lösung ca. 50 bis 60%ig ist, lässt sie sich durch Verbrennung leicht beseitigen. Die Toluolschicht kann vollständig vom Wasser und Toluol befreit werden. Es ist aber auch für den erfindungsgemässen Verwendungszweck möglich, durch azeotrope Abdestillation des Wassers die Toluol-Emulgator-Lösung zu trocknen und diese einzusetzen. Beispielsweise können die erfindungsgemäss einzusetzenden nichtionischen Emulgatoren nach dem Verfahren der DE-A- Nr. 2854541.7 gereinigt werden.

Die erfindungsgemässen Treibstoffe oder Heizöle enthalten beispielsweise

55 bis 97% eines Kohlenwasserstoffgemisches, wie es im allgemeinen als Benzin oder als Dieselöl bzw. als Heizöl eingesetzt wird,

0,5 bis 40% Wasser (frei von ionischen rückstandsbildenden Salzen),

0 bis 30% einwertiger Alkohole, gerad- oder verzweigt-kettig von C_1 - C_8 ,

0,5 bis 6% eines von den Polyglykoläther- und Salzanteilen gereinigten nichtionischen Emulgators,

0,1 bis 4,8% eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts von 1 bis 3 mol Äthylenoxid an 1 mol eines Fettsäureamids oder eines Gemisches hiervon, oder eines Fettsäurepartialesters eines Polyalkohols.

(Alle hier gemachten Prozentangaben sind Gewichtsprozente.)

Bevorzugt ist eine Kraftstoffzusammensetzung mit 0,5 bis 3 Gew.% gereinigtem nichtionischen Emulgator und mit 0,1 bis 2,5 Gew.% eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts aus 1 bis 3 mol Äthylenoxid an 1 mol Fettsäureamid oder eines Gemisches davon, oder eines Fettsäurepartialesters von Polyglykolen.

Die in den erfindungsgemässen Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen die für diesen Zweck üblichen Gemische, wie sie mit ihren physikalischen Daten in der DIN-Vorschrift 51 600 oder in der „United States Federal Specification“ VV-M-561 a-2, 30. Oktober 1954, gekennzeichnet sind. Es sind aliphatische Kohlenwasserstoffe vom gasförmigen, gelösten Butan bis zu C_{20} -Kohlenwasserstoffen (als Restfraktion des Dieselöls), z.B. cycloaliphatische, olefinische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, natürliche naphthenbasische oder raffinierte technische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen

keine Bleialkyle und ähnlich giftige Additive.

Die erfindungsgemässen Heizöle enthalten als Kohlenwasserstoffanteil im allgemeinen die unter der Bezeichnung leichtes oder mittelschweres Heizöl im Handel befindliche Zusammensetzungen.

Von den niederen Alkoholen wird in den erfindungsgemässen Kraftstoffen und Heizölen Gebrauch gemacht, um die Spontanität der Emulsion und die Kältestabilität zu steigern und die Temperaturabhängigkeit bei der Emulgierung des Wassers zu steuern. Die Spontanität lässt sich im allgemeinen mit Hilfe von Mischemulgatoren verschiedener Ionogenität hervorrufen. Da in einem Motorentreibstoff aus Korrosionsgründen Wasser-Öl-Emulsionen Verwendung finden und weil nur nichtionische Emulgatoren mit einiger Sicherheit verwendet werden können, muss es als ausgesprochen überraschend bezeichnet werden, dass mit den erfindungsgemässen Emulgatoren spontane Wasser-in-Öl-Emulsionen erhalten werden. Die erfindungsgemässen Kraftstoffe und Heizöle weisen infolgedessen eine erheblich verbesserte Kältestabilität auf, die nicht nur darin besteht, dass die Bildung von Eiskristallen verhindert wird, sondern auch auf das Nichtzustandekommen von Gelstrukturen, die einen unkontrollierten Viskositätsanstieg verursachen können, zurückzuführen ist.

Als Alkohole seien geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole sowie cycloaliphatische Alkohole genannt wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Hexylalkohol, 1,3-Dimethylbutanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Octanol, 2-Äthylhexanol. Auch Gemische dieser Alkohole sind gut verwendbar. Bevorzugt werden technisch gut zugängliche Alkohole eingesetzt, z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Isobutanol, 2-Äthylhexanol.

Die erfindungsgemässe Kraftstoff- oder Heizölemulsion wird in an sich bekannter Weise durch Verrühren des Wassers in die Lösung des gereinigten Emulgators in dem gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Kohlenwasserstoff hergestellt, wobei vorzugsweise keine weitere Verteilungsenergie liefernden Maschinen eingesetzt werden. In einer Abwandlung hiervon kann der Emulgator, wahlweise auch der Alkohol, auf den Kohlenwasserstoff und/oder Wasser verteilt werden.

Die Fettsäuremonoglyceride werden sowohl zur Erniedrigung der Viskosität des Systems, als auch zur Emulsionsstabilisierung herangezogen. Aufgrund des Herstellungsverfahrens sind darin oft noch nennenswerte Mengen Glycerin (Polyglycerin) enthalten. Diese Anteile müssen auch durch eine Reinigung entfernt werden. Dementsprechend sind Glycerin und Polyglycerin ebenfalls aus dem erfindungsgemäss einzusetzenden Emulgator bis auf einen Restgehalt von weniger als 1 Gew.% zu entfernen.

Die Fettsäureamidäthylenoxidaddukte können durch direkte Amidierung oder durch Esterspaltung mit Äthanolamin erhalten werden. Besonders

leicht zugänglich ist ein Gemisch aus Mono-äthanolamid und Monoglycerid, das durch Reaktion von 1 mol Triglycerid mit 2 mol Äthanolamin bei 160 bis 180°C in 3 bis 5 h erhalten wird.

Die Monoäthanolamide dienen zur Viskositäts-erniedrigung, zur Emulsionsstabilisierung, zusätzlich aber zum Korrosionsschutz und im Zusammenhang mit den Emulgatoren als Vergaserreinigungsstoff (Detergents).

In den erfindungsgemässen Kraftstoffen und Heizölen wird durch den Einsatz der Emulgatoren in gereinigter Form die Feinverteilung des Wassers im Treibstoff bzw. im Heizöl wesentlich verbessert. Dabei konnte anhand der erfindungsgemässe Kraftstoffe und Heizöle die überraschende Erkenntnis gewonnen werden, dass die Güte der Feinverteilung des Wassers für die Handhabung und den technischen Ablauf der Lagerung und Zuführung des Treibstoffs oder Heizöls zum Verbrennungsraum entscheidend ist für seine Gebrauchstüchtigkeit.

Die neuen Treibstoffe sind dazu geeignet, den Energieaufwand in unseren Motorfahrzeugen zu erniedrigen, den Schadstoffausstoss zu vermindern, die Gefahr durch Bleitetraalkyle und Scavenger (Dichloräthan, Dibromäthan, vgl. „Chemiker-Zeitung“ 97(1973), Nr. 9, S. 463) zu beseitigen, korrosionshemmend zu wirken, ohne dabei technisch einen grösseren Aufwand für Änderungen an den Fahrzeugen zu erfordern. Es kann lediglich erforderlich werden, dass zur Anpassung an die etwas höhere Dichte geringfügige Korrekturen am Schwimmer oder den Düsen des Vergasers vorgenommen werden.

Ein weiterer Vorteil der Emulgatoren und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthaltenden erfindungsgemässen Kraftstoffe besteht darin, dass ihre elektrostatische Aufladung stark herabgesetzt ist, so dass eine wesentliche Gefahr beim Umgang mit Treibstoffen herabgesetzt wird (vgl. Haase, „Statische Elektrizität als Gefahr“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1968, insbesondere Seite 69, 96-99, 114 u.115). Die elektrostatische Aufladung der erfindungsgemässen Treibstoffe ist so gering, dass keine gefährlichen Entladungen mehr auftreten können. Das verwendete Normalbenzin zeigt bei 20°C für den spezifischen Durchgangswiderstand Werte um $1,10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, der erfindungsgemässe Treibstoff dagegen weist im allgemeinen einen spezifischen Durchgangswiderstand von $< 1,10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, beispielsweise $1,10^7$ bis $1,10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, auf. Bevorzugt beträgt der spezifische Durchgangswiderstand der erfindungsgemässen Kraftstoffe $1,10^8$ bis $9,10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Bei Werten von unter $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ findet keine Gefährdung durch elektrostatische Aufladung beim Abfüllen, Umfüllen und Auslaufen mehr statt.

Die erfindungsgemässen Heizölemulsionen bringen bei der Verbrennung eine bessere Übertragung der Verbrennungswärme auf das Heizmittelsystem und weniger Feststoffausstoss durch die Kamine.

Bei der in den folgenden Beispielen genannten Verbindung „Linevol 91“ (Warenzeichen der SHELL) handelt es sich um ein Gemisch aus 80%

der geradkettigen C_9 -, C_{10} - und C_{11} - Alkohole zu etwa gleichen Teilen und 20% schwach verzweigter Alkohole mit der gleichen Anzahl von C-Atomen. „Rilanit GRMO“ ist ein Warenzeichen der Firma Henkel und bedeutet Rizinolsäuremonoglycerid.

Beispiel 1:

Ein Treibstoff folgender Zusammensetzung wurde zum Betreiben eines Opel Kadetts (1,1 l Hubraum, 45 PS) verwendet:

72% handelsübliches Normalbenzin,
1,25% Linevol 91 mit 3 mol Äthylenoxid (ein synthetischer Alkohol mit geringen Anteilen an verzweigter Kette von 9, 10 und 11 C-Atomen),
1,25% Linevol 91 + 7 mol Äthylenoxid (ÄO) (beide Emulgatoren waren zuvor durch Waschen mit Wasser von den Begleitstoffen, wie Polyglykolen und Katalysatorsalzen, befreit worden),

0,5% Kokosfettsäureamid + 1 mol ÄO werden miteinander gemischt. Unter Rühren lässt man 25% Wasser (dest. oder vollentsalzt) einlaufen und rührt nach der letzten Zugabe

10 bis 20 Sek. nach (d.h. bis jeder Teil des Inhaltes des Gefässes umgewälzt wurde). Man erhält eine milchige, stabile Emulsion, die eine Viskosität von 2,7 m PA s aufwies. Der spezifische, elektrische Durchgangswiderstand lag bei $5,10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Der Wagen wurde auf einem Rollenprüfstand 15 min bei 100 km/h getestet. Der Widerstand auf den Rollen wurde mit 20 kg eingestellt. Der Schwimmer im Vergaser wurde der Dichte des Treibstoffes von 0,797 bei 20°C entsprechend auf 0,8 eingestellt. Die Messung des Verbrauchs während dieser Versuche gab nach der Umrechnung auf Liter pro 100 km einen Verbrauch von 9,4 l dieses 72% Benzin enthaltenden Treibstoffes pro 100 km. Im gleichen Fahrzeug wurde unter diesen Testbedingungen mit Benzin ca. 1 l/100 km Mehrverbrauch festgestellt.

Wurde der Treibstoff aus ungereinigten Emulgatoren hergestellt, die in der ungereinigten Form beim Fettalkohol + 3 ÄO 2,5% Polyglykoläther und 0,23% Asche und beim Fettalkohol + 7 ÄO 4% Polyglykoläther und 0,23% Asche enthielten, so bildeten sich kurze Zeit nach der Emulgierung zwei Schichten, die aus einer W/O- und einer O/W-Emulsion bestanden. Die Schichten waren zwar durch mechanische Einwirkung wieder zu emulgieren, bildeten aber auf längere Zeit keine stabile Emulsion mehr.

Die verwendeten Emulgatoren wurden nach den folgenden Methoden gereinigt: 100 g des mit 7 mol Äthylenoxid umgesetzten synthetischen C_9 -Alkohols werden mit 100 g Wasser vermischt und das aus dem Oxiäthylierungskatalysator stammende Alkali (ca. 0,2%) wird mit Schwefelsäure neutralisiert. Die neutrale Lösung wird auf 98 bis 100°C erhitzt. Nach einer Stunde können die zwei gebildeten Schichten getrennt werden. Oben befindet sich die wässrige Schicht mit dem Kaliumsulfat (ca. 0,5 g) und den Polyglykoläthern (ca. 4 g), unten kann die viskose, etwa 60%ige Emulgatorlösung abgezogen werden. Durch Destillation des Wassers und Trocknung im Vakuum kann

der gereinigte Emulgator mit ca. 95 g gewonnen werden.

Der Emulgator enthält nur noch 0,006% Asche und weniger als 0,2% Polyglykoläther.

Beispiel 2:

Der Treibstoff nach Beispiel 1 wurde mit 5% Methanol (bezogen auf die Gesamtmenge) gut verrührt. Die Emulsion blieb stabil, war jetzt gegen Temperaturen unter 0°C geschützt und konnte wie oben beschrieben eingesetzt werden.

Beispiel 3:

Ein handelsübliches Normalbenzin wurde mit 2,25% Linevol 91 mit 7 mol Äthylenoxid (gewaschen nach dem Verfahren über die Toluollösung) 0,75% Kokosfettsäureamid + 1 mol Äthylenoxid versetzt.

Unter Rühren lässt man 25% Wasser, das keine mineralischen Bestandteile enthält, einlaufen. Nach 5% hat man noch eine klardurchsichtige Emulsion, die dann mit zunehmender Wassermenge in eine milchige, stabile Emulsion übergeht, die wie in Beispiel 1 eingesetzt werden kann.

Die Reinigung des Emulgators erfolgt nach diesem Verfahren: 100 g des mit 7 mol Äthylenoxid umgesetzten synthetischen C₉₋₁₁-Alkohols werden mit 10 g Wasser vermischt und das Alkali des Oxiäthylierungskatalysators wird mit Essigsäure neutralisiert. Die Lösung wird mit 100 ccm Toluol verrührt. Aus der trüben Mischung trennt sich nach 1 bis 3 Stunden 7,5 g einer wässrigen Schicht ab, die 4 g Polyglykoläther und ca. 0,5 g Kaliumacetat enthält. Nach Destillation des Toluols, das gleichzeitig das Wasser austreibt, erhält man ca. 95 g des gereinigten Emulgators.

Beispiel 4:

Man nimmt ein bleifreies Normalbenzin und verwendet die Emulgatoren nach Beispiel 3, d.h.

92% bleifreies Normalbenzin

2,0% gereinigter Emulgator aus Linevol 91 + 7 ÄO

0,65% Kokosfettsäureamid + 1 ÄO

und rührt in dem Masse 5,3% Wasser ein, wie es ohne Trübung aufgenommen wird. Der durchsichtige, schwach opaleszierende Treibstoff eignet sich als bleifreier Treibstoff für den Antrieb eines 55 PS FIAT 128 Fahrzeugs mit 1160-ccm-Motor (Verdichtung 1:9,2), der üblicherweise mit Superkraftstoff betrieben wurde. Beim Anfahren und Beschleunigen aus niedriger Geschwindigkeit konnte kein Klopfen beobachtet werden, wie es bei Normalbenzin sonst üblich war.

Beispiel 5:

Aus einem bleifreien Normalbenzin wurde mit folgenden Emulgatoren ein Treibstoff hergestellt:

72% bleifreies Normalbenzin,

2,2% Ölsäureamid + 7 mol ÄO,

0,8% Linevol 91 + 3 mol ÄO (beide gereinigt von Nebenprodukten) werden vermischt und 25% Wasser unter Rühren einemulgiert.

Man erhält einen milchigen Treibstoff, der wie in Beispiel 4 einsetzbar ist und nicht zur Abscheidung von wässrigen Bodensätzen neigt.

Noch stärker als bei den oxiäthylierten Alkoholen macht sich bei den oxiäthylierten Amiden in der gereinigten Form bemerkbar, dass sich der zur Reproduzierung wichtige Trübungspunkt der 1%igen wässrigen Lösung nicht darstellen lässt, wenn das Wasser verwendet wird, das im Treibstoff Verwendung findet (<5 ppm Mineralsalze, oder Leitfähigkeit <4 µ Siemens). Es ist zu empfehlen, für die Bestimmung 200 ppm Kochsalz zuzusetzen.

Beispiel 6:

Ein bleifreies Normalbenzin wird zur Herstellung eines Treibstoffes folgender Zusammensetzung benutzt:

70,5% Benzin,

1,1% Linevol 91 + 3 mol ÄO,

1,1% Linevol 91 + 7 mol ÄO,

0,8% Kokosfettsäureamid + 1 mol ÄO (die Emulgatoren in der gereinigten Form eingesetzt),

1,5% Isobutanol werden vermischt und bei 10 bis 13°C werden 25% Wasser langsam untergerührt. Man erhält einen Treibstoff mit einer Viskosität von 1,3 m PA s die sich auch bei Temperaturen bis -10°C nur unwesentlich verändert.

Beispiel 7:

Zur besseren Handhabung der Emulgatoren kann man auch 3 Teile Emulgator in der in Beispiel 6 genannten Zusammensetzung mit 3 Teilen Benzin und 3 Teilen Wasser zu einer klaren Lösung vermischen. Dann werden 70,5% Benzin, 1,5% Isobutanol und 9% vorgenanntes Gemisch zusammen dosiert und über eine geeignete Mischkammer können in einen Strom dieser Mischung 22% Wasser zugemischt werden. Hierbei wird das Wasser durch den Wirbelvorgang in der Mischkammer emulgiert.

Mit dem derart gewonnenen Treibstoff wurde ein 1,7 l Opel Rekord betankt, der im Vergaser einen von 28 auf 26 verengten Luftkanal eingesetzt erhalten hatte. Das Fahrzeug verhielt sich im Stadtverkehr gefahren normal und zeigte keine merkbaren Veränderungen. Die CO-Abgaswerte lagen bei diesem über 3 Jahre in Betrieb befindlichen Wagen 1% niedriger als vorher mit Superbenzin gemessen.

Beispiel 8:

Ein handelsübliches Normalbenzin wurde mit folgenden Emulgatoren und Lösungsmitteln zu einem Treibstoff formiert:

1,2% Linevol 91 + 3 mol ÄO,

1,2% Linevol 91 + 7 mol ÄO,

0,6% Kokosfettsäureamid + 1 ÄO (die Emulgatoren in der gereinigten Form),

5% Lösungsmittelgemisch (Methanol: Isobutanol:2-Äthylhexanol = 84:10:6),

67% Benzin wurden gemischt und langsam mit 25% Wasser zu einem niedrig-viskosen

Treibstoff verrührt, der wie in Beispiel 7 einsetzbar war, aber bei -10°C ein noch günstigeres Viskositätsverhalten zeigte.

Beispiel 9:

Für die Verwendung in einem Kraftfahrzeug mit Dieselmotor wurde folgender Treibstoff mit einem handelsüblichen Dieselöl eingestellt:

In 70,1 Teile Dieselöl wurden

2,6 Teile Nonylphenol mit 6 mol Äthylenoxid (das sich im Dieselöl löste, während das ungereinigte Produkt trübe blieb),

0,3 Teile Kokosfettsäureamid mit 1 mol ÄO gelöst und

27 Teile Wasser einemulgiert.

Hiermit liessen sich einwandfreie Fahrergebnisse erzielen. Das Fettsäureamidderivat führt u.a. zu einem guten Rostschutz in Tank und Leitungen.

Beispiel 10:

Eine Benzinemulsion aus

0,9% nichtionischem Emulgator, Cetylstearylalkohol mit 12 mol Äthylenoxid

2,1% Ricinolsäuremonoglycerid werden in 72% Benzin gelöst. In die Lösung werden 25% Wasser einemulgiert. Wenn der Emulgator ungewaschen eingesetzt wurde, zeigte eine 0,001 cm dicke Schicht nach 2 Stunden eine Lichtabsorption von 0,44 ($\lambda = 700 \mu\text{m}$) und nach 24 Stunden eine milchige, wasserreiche Schicht unten, die nach Umrühren etwa ähnlich ungünstige Werte wie oben in der Absorption zeigte.

Die Benzinemulsion mit gewaschenem Emulgator wies eine Absorption von 0,30 auf und bildete nach 24 h nur wenige mm einer benzinreichen Oberfläche. Nach dem Umrühren wurde eine Emulsion gleicher Absorption erhalten.

Zur Auswirkung der Reinigung auf die Stabilität kann man auch folgende Vermischung heranziehen.

Der gleiche nichtionische Emulgator aus Cetylstearylalkohol mit 12 mol Äthylenoxid wurde zu 10% in Dieselöl gelöst und zur Klarstellung wurden 0,5 cm³ Wasser zugegeben.

Der ungewaschene Emulgator zeigt eine bleibende Trübung, der gewaschene Emulgator löst sich klar auf.

Bei weiterer Emulgierung von 4,5 cm³ Wasser führt der ungewaschene Emulgator zu einer galertartigen, trüben, unbeständigen Emulsion. Der gewaschene Emulgator bildet in diesem System eine strukturviskose, beständige, klare Lösung mit Tyndall-Effekt, die mit den restlichen Komponenten zum Treibstoff vermischt werden kann.

Beispiel 11:

Eine Treibstoff-Formulierung mit 72% Normalbenzin, 0,9% Kokosfettsäuremonoäthanolamid (technisches Gemisch aus der Herstellung aus 1 mol Kokosfett mit 2 mol Äthanolamin bei 160 bis 170°C, ca. 5 h umgesetzt), 2,1% gereinigten, nichtionischen Emulgator aus Abietinsäure mit 12 mol Äthylenoxid und 25% Wasser einemulgiert. Man erhält einen dünnflüssigen, stabilen Treibstoff.

Wird dagegen die Emulgierung mit Hilfe eines ungewaschenen Emulgators, der von der Herstellung und durch Umesterungsreaktionen her ca. 10

bis 12% Polyglykoläther enthält vorgenommen, so wird eine Emulsion erhalten, die schon nach 15 min ca. 20% einer stark wasserhaltigen, milchigen Schicht unten absetzt. Wenn diese Schicht zuerst aus dem Fahrzeugtank abläuft und in den Vergaser gelangt, erfolgt keine Zündung mehr.

Beispiel 12:

Die Treibstoff-Formulierung mit 79% bleifreiem Normalbenzin, 1,8% Ölsäureamid mit 7 mol Äthylenoxid und 1,2% Rizinolsäuremonoglycerid (Rilanit GRMO der Firma Henkel), wobei aus dem Äthylenoxidaddukt 4% Verunreinigungen und aus dem Monoglycerid ca. 3,5% Glycerin durch die beschriebene Reinigung entfernt worden waren, wurde durch Einemulgieren einer Mischung von 4% Methanol und 15% Wasser hergestellt. Dieser Treibstoff hatte auch nach 8 Tagen keinen Bodensatz und blieb beim Abkühlen auf -5°C dünnflüssig. Dagegen wurde bei Verwendung der ungereinigten Emulgatoren eine zweite Emulsionsphase schon nach wenigen Stunden beobachtet, die schon bei Temperaturen von 2 bis 5°C hochviskos wurde. Diese Anteile (ca. 20 bis 25%) passieren weder die Treibstofffilter noch das Vergasersystem.

Beispiel 13:

Die selben Rohstoffe wie in Beispiel 12 wurden in folgenden Mengen eingesetzt: 67% bleifreies Normalbenzin, 1,8% Äthylenoxidaddukt, 1,2% Monoglycerid und 5% Methanol mit 25% Wasser gemischt einemulgiert. Im Gegensatz zu dieser stabilen Emulsion wird bei Einsatz ungewaschener Emulgatoren eine schlierig, opaleszierende Emulsion erhalten, die sich in wenigen Stunden in zwei Emulsionsphasen trennt, in der die untere die überwiegende Menge des eingesetzten Wassers enthält.

Beispiel 14:

Aus 79% Normalbenzin, 2,1% Ölsäuremonoäthanolamid + 7 ÄO und 0,9% Ölsäuremonoglycerid wurde durch Einemulgieren von 15% Wasser und 3% Methanol ein stabiler Treibstoff hergestellt, der seine niedrige Viskosität auch bei -5°C noch behielt, so daß das Fahrzeug keine Störungen in der Handhabung erlitt.

Beispiel 15:

Ein handelsübliches, leichtes Heizöl mit der Kennzeichnung EL wurde mit einem Emulgator aus 1 mol Nonylphenol und 5,6 mol Äthylenoxid in Mengen von 2,6 Teile dieses Emulgators in der gereinigten Form, 77 Teile Heizöl EL vermischt und 20 Teile Wasser einemulgiert. Unmittelbar darauf wurden noch 0,4 Teile eines Umsetzungsprodukts von 1 mol Talg mit 2 mol Äthanolamin (160°C, 5 h lang) nachgegeben. Hierbei wird noch eine Erniedrigung der Emulsionsviskosität beobachtet, und ausserdem wird eine Rostschutzwirkung erreicht.

Bei einer Messung der Russzahl nach der Ersten Verordnung zur Durchführung der 1. BIm SCHV (Bundes-Immissionsschutzgesetz-Verordnung) §

2a, § 4 wurde mit dem Heizöl die Russzahl 1, mit der Emulsion eine Russzahl 0 gemessen. Die Übertragung der Verbrennungswärme lag besonders günstig.

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen oder Heizöle, die Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der nichtionische Emulgator weniger als 1000 ppm Salzanteile, weniger als 1 Gew.% Polyalkylenglykoläther und weniger als 1 Gew.% Glycerin und/oder Polyglycerin enthält.

2. Kraftstoffe oder Heizöle gemäss Anspruch 1, enthaltend

55 bis 97 Gew.% eines Kohlenwasserstoffgemisches, wie es im allgemeinen als Benzin oder als Dieselöl eingesetzt wird,

0,5 bis 40 Gew.% Wasser (frei von anionischen rückstandsbildenden Salzen),

0 bis 30 Gew.% einwertiger Alkohole, gerad- oder verzweigt-kettig von C₁-C₈,

0,5 bis 6 Gew.% eines von den Polyglykoläther- und Salzanteilen gereinigten nichtionischen Emulgators,

0,1 bis 4,8 Gew.% eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts von 1-3 mol Äthylenoxid an 1 mol eines Fettsäureamids oder eines Gemisches hiervon, oder eines Fettsäurepartialesters eines Polyalkohols.

3. Kraftstoffe gemäss Anspruch 1 und 2, enthaltend als gereinigte nichtionische Emulgatoren 1 bis 30 ml Äthylenoxid und/oder Propylenoxid enthaltende Oxiäthylierungsprodukte von Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, von Alkylglykolen-1,2, von Fettsäuren, von Fettsäureamiden, von Fettaminen, von synthetischen Fettsäuren, von Harzsäuren, von Naphthensäuren, von Alkylphenolen, von Aralkylphenolen oder von Veresterungsprodukten von Fettsäuren mit Glycerin, oder von Polyalkoholen.

4. Kraftstoffe gemäss Anspruch 1 bis 3, in denen der nichtionische Emulgator dadurch von den Salz- und Polyalkylenglykolätheranteilen gereinigt worden ist, dass der nichtionische Emulgator in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst und mit Wasser und gegebenenfalls Säure (zur Neutralisation basischer Anteile) behandelt wurde, wonach die wässrige Schicht abgetrennt und der Emulgator durch Entfernung des organischen Lösungsmittels in gereinigter Form gewonnen wurde.

5. Verfahren zur Herstellung von Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltenden Kraftstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man für die in an sich bekannter Weise erfolgende Herstellung einen nichtionischen Emulgator einsetzt, der weniger als 1000 ppm Salzanteile, weniger als 1 Gew.% Polyalkylenglykoläther und weniger als 1 Gew.% Glycerin und/oder Polyglycerin enthält.

6. Verwendung von Kraftstoffen oder Heizölen gemäss Anspruch 1 für Ottomotoren, Dieselmoto-

ren, Rotationskolbenmaschinen oder Turbinen bzw. für Ölfeuerungen.

Claims

1. Fuels for combustion engines, or heating oils, which contain water, a non-ionic emulsifier and, if appropriate, an alcohol, characterised in that the non-ionic emulsifier employed contains less than 1,000 ppm of salt constituents, less than 1% by weight of polyalkyleneglycol ethers and less than 1% by weight of glycerol and/or polyglycerol.

2. Fuels or heating oils according to claim 1, containing 55-97% by weight of a hydrocarbon mixture such as is generally employed as petrol or as Diesel oil, 0.5-40% by weight of water (free from anionic salts which form residues), 0-30% by weight of monohydric straight-chain or branched C₁-C₈-alcohols, 0.5-6% by weight of a non-ionic emulsifier which has been purified by removing the polyglycol ether constituents and salt constituents, and 0.1-4.8% by weight of a fatty acid monoglyceride, of an adduct of 1-3 mol of ethylene oxide and 1 mol of a fatty acid amide or of a mixture thereof, or of a partial ester of a fatty acid and a polyalcohol.

3. Fuels according to claims 1 and 2 containing, as the purified non-ionic emulsifiers, oxyethylation products of C₂-C₂₂-alcohols, of alkyl 1,2-glycols, of fatty acids, of fatty acid amides, of fatty amines, of synthetic fatty acids, of resin acids, of naphthenic acids, of alkylphenols, of aralkylphenols or of esterification products of fatty acids and glycerol, or of polyalcohols, which oxyethylation products contain 1-30 mol of ethylene oxide and/or propylene oxide.

4. Fuels according to claims 1 to 3, in which the non-ionic emulsifier has been purified from the salt constituents and polyalkyleneglycol ether constituents by dissolving the non-ionic emulsifier in an organic, water-immiscible solvent and treating the solution with water and, if appropriate, acid (to neutralise basic constituents), after which the aqueous layer was separated off and the emulsifier was obtained in the purified form by removing the organic solvent.

5. Process for the preparation of fuels containing water, a non-ionic emulsifier and, if appropriate, an alcohol, characterised in that a non-ionic emulsifier which contains less than 1,000 ppm of salt constituents, less than 1% by weight of polyalkyleneglycol ethers and less than 1% by weight of glycerol and/or polyglycerol is employed for the preparation, which is effected in a manner which is known *per se*.

6. Use of fuels or heating oils according to claim 1 for petrol engines, Diesel engines, rotary piston engines or turbines or for oil-burning equipment.

Revendications

1. Carburants pour machines motrices à combustion, ou huiles combustibles, contenant de l'eau, un agent émulsionnant non ionique et, le cas

échéant, un alcool, caractérisés en ce que l'agent émulsionnant non ionique utilisé contient moins de 1000 ppm de sels, moins de 1% en poids d'éthers de polyalkylèneglycols et moins de 1% en poids de glycérol et/ou de polyglycérol.

2. Carburants ou huiles combustibles selon la revendication 1, contenant:

55 à 97% en poids d'un mélange d'hydrocarbures du type utilisé en général comme essence ou huile Diesel,

0,5 à 40% en poids d'eau (exempte de sels anioniques formant des résidus),

0 à 30% en poids de monoalcools à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₈,

0,5 à 6% en poids d'un agent émulsionnant non ionique débarrassé des éthers de polyglycols et des sels,

0,1 à 4,8% en poids d'un monoglycéride d'acides gras, d'un adduct de 1 à 3 mol d'oxyde d'éthylène/1 mol d'un amide d'acide gras ou d'un mélange de ces produits, ou d'un ester partiel d'acides gras et de polyalcools.

3. Carburants selon les revendications 1 et 2, contenant en tant qu'agents émulsionnants non ioniques purifiés des produits d'oxyéthylation contenant de 1 à 30 mol d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, d'alcools en C₈-C₂₂, d'alkylglycols-1,2, d'acides gras, d'amides d'aci-

des gras, d'amines grasses, d'acides gras synthétiques, d'acides résiniques, d'acides naph-téniques, d'alkylphénols, d'aralkylphénols ou de produits d'estérification d'acides gras par le glycérol, ou de polyalcools.

4. Carburants selon les revendications 1 à 3, dans lequel l'agent émulsionnant non ionique a été débarrassé des sels et des éthers de polyalkylène-glycols par dissolution de l'agent émulsionnant non ionique dans un solvant organique miscible à l'eau et traitement par l'eau et, le cas échéant, un acide (qui sert à neutraliser les constituants basiques), après quoi la couche aqueuse a été séparée et l'agent émulsionnant obtenu à l'état purifié par élimination du solvant organique.

5. Procédé de préparation de carburants conte-nant de l'eau, un agent émulsionnant non ionique et, le cas échéant, un alcool, caractérisé en ce que, pour la préparation effectuée de manière connue en soi, on utilise un agent émulsionnant non ionique contenant moins de 1000 ppm de sels, moins de 1% en poids d'éthers de polyalkylène-glycols et moins de 1% en poids de glycérol et/ou de polyglycérol.

6. Utilisation des carburants ou huiles combus-tibles selon la revendication 1, pour les moteurs à carburateur, les moteurs Diesel, les machines à pistons rotatifs ou les turbines, ou pour les foyers à huile.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

8