



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 736 528 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.12.2006 Patentblatt 2006/52

(51) Int Cl.:
C10L 1/183 ^(2006.01) **C10L 10/00** ^(2006.01)
C10L 1/02 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06101504.6**

(22) Anmeldetag: **10.02.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **DEGUSSA AG**
40474 Düsseldorf (DE)

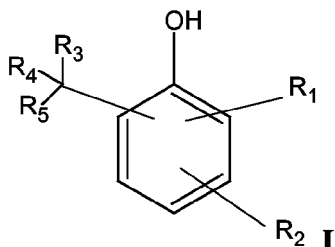
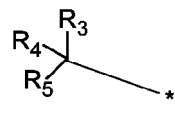
(72) Erfinder:
• **Asbahr, Hark-Oluf**
67161, Gönheim (DE)
• **Bomba, Thomas**
67127, Rödersheim (DE)

(30) Priorität: **04.04.2005 DE 102005015474**

(54) **Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel, das sich dadurch auszeichnet, dass ein primäres Antioxidants mit einem Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C zu dem zu stabilisierenden Biodiesel in einer Menge von 10 bis 20000 ppm (w/w) zugegeben wird, wobei das primäre Antioxidants zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur

R_1, R_2 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20
oder



wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringsystems steht,

R_3, R_5 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

R_4 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R_1 und R_2 als auch vom Typ R_3 und R_5 gleich oder verschieden sind, aufweist.

mit:

EP 1 736 528 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel.

[0002] Eine Alternative zum herkömmlichen Dieselmotorkraftstoff wird heutzutage in zunehmenden Maße Biodiesel eingesetzt, welcher aus Monoalkylestern von Pflanzenölen, Tierfetten und auch Altspeisefetten besteht. Gewonnen wird Biodiesel durch Umesterung von Ölen, wie beispielsweise Rapsöl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl aber auch Altspeiseöle, mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators.

[0003] Da die Bedeutung von Biodiesel in jüngster Zeit als alternativer Dieselmotorkraftstoff im PKW-Bereich immer mehr an Bedeutung gewinnt, hat im entsprechenden Maße auch die Produktion von Biodiesel in den letzten Jahren zugenommen. Biodiesel weist einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäureestern auf, die leicht durch Luftsauerstoff oxidiert werden können. Die dabei gebildeten Produkte (u.a. Säuren, Harze) können zu Korrosionen und Verstopfungen in Einspritzpumpen und/oder Zuleitungen führen. Der zunehmende Einsatz der Alternative Biodiesel als Automotorkraftstoff führt zu einem Bedarf an oxidationsstabilisierten Biodiesel. Gemäß dem Stand der Technik wird dem Biodiesel als primäres Antioxidans vorzugsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT) zugesetzt, um die in der Norm DIN EN 14214 geforderte Oxidationsstabilität zu erfüllen.

[0004] Den Einsatz von 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol als Antioxidans beschreibt die europäische Patentschrift EP 0 189 049. Hierin wird die Verwendung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol in Mengen von 10 bis 100 ppm als ausschließliches Stabilisierungsmittel in Palmkernfettsäuremethylestern des C₁₂-C₁₈-Fettsäurebereichs beschrieben.

[0005] Auch die DE 102 52 714 bzw. WO 2004/044104 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel durch Zugabe von Di-2,6-tert.-butyl-4-hydroxytoluol. Eine flüssige Stammlösung, die von 15 bis 60 Gew.-% an Mono- oder Dialkylhydroxytoluol in Biodiesel gelöst enthält, wird zum zu stabilisierenden Biodiesel bis zu einer Konzentration von 0,005 bis 2 Gew.-% Mono- oder Dialkylhydroxytoluol bezogen auf die gesamte Lösung an Biodiesel zugesetzt.

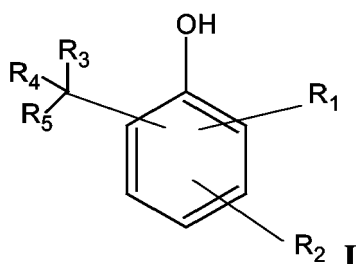
[0006] DE 102 52 715 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der Lagerstabilität von Biodiesel, bei dem man eine flüssige Stammlösung, welche von 15 bis 60 Gew.-% 2,4-Di-tert.-butylhydroxytoluol in Biodiesel gelöst enthält, zum zu stabilisierenden Biodiesel bis zu einer Konzentration von 0,005 bis 2 Gew.-% an 2,4-Di-tert.-butylhydroxytoluol, bezogen auf die gesamte Lösung an Biodiesel, zugesetzt.

[0007] Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel zur Verfügung zu stellen, insbesondere war es die Aufgabe die Verarbeitbarkeit des primären Antioxidans in Biodiesel zu verbessern und damit die Wirtschaftlichkeit bzgl. dem Einsatz von primären Antioxidantien in Biodiesel zu erhöhen.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Zugabe eines flüssigen primären Antioxidans basierend auf substituierten Alkylphenolen gemäß der Struktur I zu Biodiesel eine Verbesserung der Handhabbarkeit der primären Antioxidantien in Biodiesel ermöglicht. Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte primäre Antioxidans zeichnet sich durch einen niedrigen Schmelzpunkt, d.h. einen Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C aus. Aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes kann dieses primäre Antioxidans als Flüssigkeit in dem erfindungsgemäßen Verfahren direkt dem Biodiesel zugemischt werden, ohne dass dieses primäre Antioxidans zuerst in einem Lösemittel, wie beispielsweise Alkohol, oder in Biodiesel gelöst werden muss. Somit kann auf die Herstellung eines Masterbatches dieser primären Antioxidans in Biodiesel verzichtet werden. Die Masterbatches werden i.d.R. mit dem Biodiesel hergestellt, für den der Masterbatch später auch verwendet werden soll. Gerade bei großen Entfernungen zwischen Biodiesel- und Antioxidantsherstellern führt dies bei primären Antioxidantien gemäß dem Stand der Technik zu hohen Kosten für Lager und Transport. Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte primäre Antioxidans führt somit zu niedrigen Herstellungskosten des oxidationsstabilisierten Biodiesels, da zum einen auf die Herstellung von Lösungen oder Masterbatches mit dem Wirkstoff primäres Antioxidans verzichtet werden kann, zum anderen zeigt das vorliegende Verfahren, dass ein Produktgemisch aus dem Herstellungsprozess von substituierten Alkylphenolen ohne aufwändige Trenn- und Reinigungsstufen eingesetzt werden kann. Weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Herstellung des oxidationsstabilisierten Biodiesels bei geringeren Temperaturen und innerhalb kürzerer Zeit erfolgen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von oxidationsstabilisierten Biodiesel. Der Wirkstoffgehalt des flüssigen primären Antioxidans der vorliegenden Erfindung liegt bei 100 % gegenüber 20 % der flüssigen primären Antioxidantien gemäß dem Stand der Technik, da die Flüssigkeit in der Regel nur ca. 20 Gew.-% an dem Wirkstoff Antioxidans aufweist. Durch den Einsatz eines flüssigen primären Antioxidans gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann aufgrund des hohen Wirkstoffgehalts an primären Antioxidans pro Liter ebenfalls Transport- und Lagerungskosten eingespart werden. Die Verwendung eines flüssigen primären Antioxidans gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren führt auch zu einer geringeren Auskristallisation des primären Antioxidans bei niedrigen Temperaturen im Biodiesel bzw. in Anlagenbauteilen.

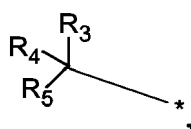
[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel, das sich dadurch auszeichnet, dass ein primäres Antioxidans mit einem Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C zu dem zu stabilisierenden Biodiesel in einer Menge von 10 bis 20000 ppm (w/w) zugegeben wird, wobei das primäre Antioxidans

zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



mit:

R_1, R_2 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20 oder



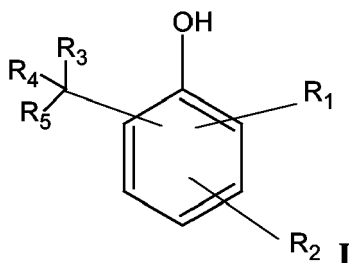
wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

R_3, R_5 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

R_4 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

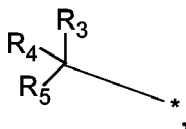
wobei sowohl die Substituenten vom Typ R_1 und R_2 als auch vom Typ R_3 und R_5 gleich oder verschieden sind, aufweist.

[0010] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines primären Antioxidants, das einen Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C und zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



mit:

R_1, R_2 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20 oder



wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

R_3, R_5 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

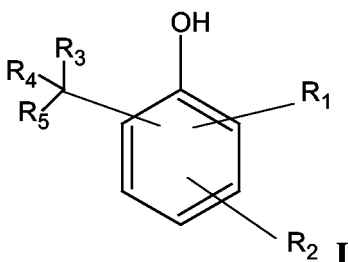
R_4 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R_1 und R_2 als auch vom Typ R_3 und R_5 gleich oder verschieden sind, aufweist, zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel.

[0011] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein oxidationsstabilisierter Biodiesel, der sich dadurch auszeichnet, dass der Biodiesel von 10 bis 20000 ppm (w/w) eines primären Antioxidants aufweist, wobei das primäre Antioxidants

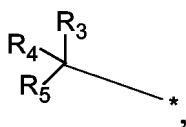
EP 1 736 528 A2

einen Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C und zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



mit:

R₁, R₂ = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20 oder



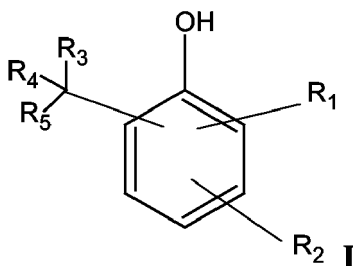
wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

R₃, R₅ = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

R₄ = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

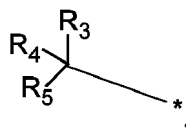
wobei sowohl die Substituenten vom Typ R₁ und R₂ als auch vom Typ R₃ und R₅ gleich oder verschieden sind, aufweist.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel, zeichnet sich dadurch aus, dass ein primäres Antioxidants mit einem Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C zu dem zu stabilisierenden Biodiesel in einer Menge von 10 bis 20000 ppm (w/w) zugegeben wird, wobei das primäre Antioxidants zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



mit:

R₁, R₂ = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20 oder



wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

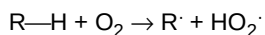
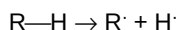
R₃, R₅ = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

R₄ = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

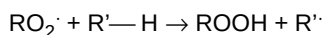
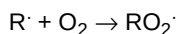
wobei sowohl die Substituenten vom Typ R₁ und R₂ als auch vom Typ R₃ und R₅ gleich oder verschieden sind, aufweist.

[0013] Unter primären Antioxidantien werden im Sinne dieser Erfindung Verbindungen oder Mischungen solcher Verbindungen verstanden, die unerwünschte durch Sauerstoff verursachte Abbaureaktionen in Biodiesel hemmen oder verhindern. Die Wirkungsweise dieser primären Antioxidantien im Biodiesel ist in dem folgenden Reaktionsschema beschrieben, wobei R und R' für einen organischen Rest und AOH für ein in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztes primäres Antioxidants steht.

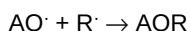
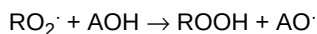
1. Kettenstart



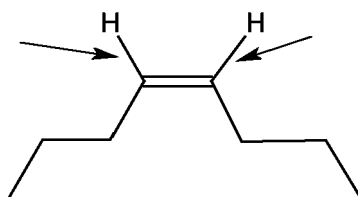
2. Kettenfortpflanzung



3. Kettenabbruch



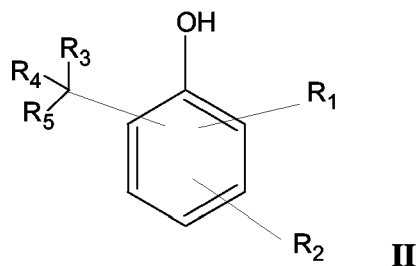
[0014] Neben den oben genannten Reaktionen können auch Reaktionen an den Doppelbindungen der Fettsäurealkylester erfolgen, die ebenfalls durch Sauerstoff ausgelöst werden können. Hierbei wird durch den Sauerstoff vorzugsweise die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung, die in Allyl-Stellung zur Doppelbindungen sich befindet, angegriffen:



[0015] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte primäre Antioxidants weist weder organische Lösemitel, wie beispielsweise Alkohole, noch Biodiesel, wie es beispielsweise im Falle eines Masterbatches ist, auf. Das eingesetzte primäre Antioxidants weist daher vorzugsweise ausschließlich Alkylphenole und/oder substituierte Alkylphenole auf. Insbesondere wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Mischung als primäres Antioxidants eingesetzt, wobei diese Mischung verschiedene substituierte und/oder unsubstituierte Alkylphenole aufweist, vorzugsweise wird eine Mischung als primäres Antioxidants eingesetzt, die von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 99 Gew.-% und besonders bevorzugt von 55 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen gemäß Struktur I aufweist.

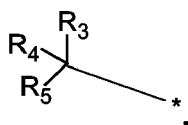
[0016] Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Mischung als primäres Antioxidants eingesetzt, die ausschließlich Verbindungen gemäß der Struktur I aufweist. Diese Mischung hat den Vorteil, dass sie ausschließlich Verbindungen gemäß der Struktur I aufweist, die alle eine oxidationsstabilisierende Wirkung gegenüber Biodiesel aufweisen.

[0017] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein primäres Antioxidants eingesetzt, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur II



mit:

R_1, R_2 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 4 oder



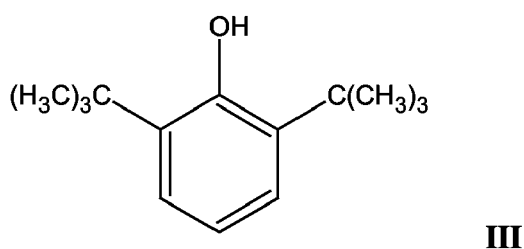
wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

R_3, R_5 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 4,

R_4 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 4,

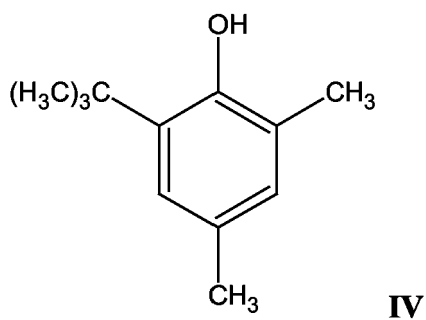
wobei sowohl die Substituenten vom Typ R_1 und R_2 als auch vom Typ R_3 und R_5 gleich oder verschieden sind, aufweist.

[0018] Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren dem Biodiesel ein primäres Antioxidants zugegeben, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur III



aufweist.

[0019] Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren dem Biodiesel ein primäres Antioxidants zugegeben, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur IV



aufweist.

[0020] Ferner kann das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte primäre Antioxidants ausschließlich Ver-

bindungen, ausgewählt aus

- Tri-tert.-butylphenolen, insbesondere 2,4,6 Tri-tert.-butylphenol,
- Di-tert.-butylphenolen, insbesondere 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,5-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol,
- Di-tert.-butylmethylphenole, insbesondere 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4,6-Di-tert.-butyl-2-methylphenol, Di-tert.-butyl-3-methylphenol,
- tert.-Butylmethylphenole, insbesondere 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2-methylphenol, 4-tert.-Butyl-2-methylphenol, 6-tert.-Butyl-3-methylphenol,
- tert.-Butyldimethylphenole, insbesondere 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, tert.-Butyl-2,5-dimethylphenol,
- tert.-Butylphenolen, insbesondere 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol,
- Di-sec.-butylphenole,
- sec.-Butylphenole, insbesondere 2-sec.-Butylphenol, 2-sec.-Butyl-4-tert.-butylphenol, 4-sec.-Butyl-2,6-di-tert.-butylphenol,
- tert.-Amylphenole, insbesondere 2-tert.-Amylphenol,
- Di-tert.-Amylphenole, insbesondere 2,4-Di-tert.-amylphenol,
- 2-Isopropylphenol, 4-Octylphenol, 4-Nonylphenole, 2,6-Di-tert.-butyl-4-nonylphenol, 4-Dodecylphenol und/oder Octadecylphenol

oder eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen, wobei dieses primäre Antioxidants einen Schmelzpunkt von kleiner gleich 40°C aufweist.

[0021] Reinsubstanzen oder Mischungen, die Verbindungen gemäß den Strukturen I bis IV sind oder aufweisen und einen Schmelzpunkt von größer 40°C aufweisen, sind von dieser Erfindung ausgenommen.

[0022] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte primäre Antioxidants weist einen Schmelzpunkt von ≤ 40°C, bevorzugt von ≤ 39°C und besonders bevorzugt von ≤ 38°C auf.

[0023] Als sekundäre Antioxidantien können in dem erfindungsgemäßen Verfahren Alkylthiomethylphenole, vorzugsweise ausgewählt aus

- 2,4-Di-((octylthio)methyl)-6-tert.-butylphenol,
- 2,4-Di-((octylthio)methyl)-6-methylphenol,
- 2,4-Di-((octylthio)methyl)-6-ethylphenol oder
- 2,6-Di-((dodecylthio)methyl)-4-nonylphenol, hydroxylierte Thiodiphenylether, vorzugsweise ausgewählt aus
- 2,2'-Thiobis[6-tert.-butyl-4-methylphenol],
- 2,2'-Thiobis[4-octylphenol],
- 4,4'-Thiobis[6-tert.-butyl-3-methylphenol],
- 4,4'-Thiobis[6-tert.-butyl-2-methylphenol],
- 4,4'-Thiobis[3,6-di-sec.-amylphenol] oder
- 4,4'-Bis[2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl]disulfid,

[0024] Phosphite oder Phosphonite, vorzugsweise ausgewählt aus

- Triphenylphosphit,
- Diphenylalkylphosphite,
- Phenyldialkylphosphite,
- Tris[nonylphenyl]phosphit,
- Trilaurylphosphit,
- Trioctadecylphosphit,
- Distearyl-pentaerythritdiphosphit,
- Tris[2,4-di-tert.-butylphenyl]phosphit,
- Düsodecylpentaerythrit-diphosphit,
- Bis[2,4-di-tert.-butylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
- Bis[2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
- Bis[isodecyloxy]pentaerythritdiphosphit,
- Bis[2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
- Bis[2,4,6-tri-tert.-butylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
- Tristearyl-sorbit-triphosphit,
- Tetrakis[2,4-di-tert.-butylphenyl]-4,4'-biphenylen-diphosphonit,
- 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert.-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin,

- 6-Fluor-2,4,8, 10-tetra-tert.-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin,
- Bis[2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl]methylphosphit oder
- Bis[2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl]ethylphosphit, oder peroxidzerstörende Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus
- 5 - Ester der β -Thio-dipropionsäure, bevorzugt der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester,
- Mercaptobenzimidazol,
- Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols,
- Zink-dibutyl-dithiocarbamat,
- Dioctadecyldisulfid oder
- 10 - Pentaerythrit-tetrakis[β -dodecylmercapto]propionat,

oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden.

[0025] Unter Biodiesel werden im Sinne dieser Erfindung alle als Energieträger einsetzbaren gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäurealkylester, insbesondere Fettsäuremethylester oder Fettsäureethylester, verstanden. Als Energieträger sind im Sinne dieser Erfindung sowohl Brennstoffe, wie beispielsweise Heizmaterial, als auch Kraftstoffe, beispielsweise für Automobile, Lastkraftwagen, Schiffe oder Flugzeuge, zu verstehen. Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Biodiesel eingesetzt, der üblicherweise unter dem Begriff *Biodiesel* für den Einsatz als Automobilkraftstoff angeboten wird. Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Biodiesel weist insbesondere C_{12} - C_{24} -Fettsäurealkylester, bevorzugt C_{12} - C_{24} -Fettsäuremethylester oder C_{12} - C_{24} -Fettsäureethylester, auf, die rein oder auch als Gemisch vorliegen können. Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Biodiesel kann darüber hinaus alle üblichen Zusatzstoffe, wie beispielsweise sekundäre Antioxidantien, Entschäumer, Kältefließverbesserer enthalten. Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Biodiesel eingesetzt, der aus pflanzlichen und/oder tierischen Ölen durch ein Umesterungsverfahren mit einem Alkohol, bevorzugt Methanol oder Ethanol, besonders bevorzugt Methanol, hergestellt wird. Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Biodiesel bestehend aus Umesterungsprodukten von Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmkernöl, Kokosöl, Jatropaöl, Baumwollkernöl, Erdnusskernöl, Maiskernöl und/oder Altspeiseölen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird jedoch Biodiesel eingesetzt, welcher durch die genannte Umesterung aus Rapsöl, Sonnenblumenöl oder Sojaöl gewonnen wird. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Mischungen der Umesterungsprodukte von verschiedenen pflanzlichen und/oder tierischen Ölen eingesetzt werden.

[0026] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Biodiesel Gemische aus gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäurealkylester mit flüssigen Energieträgern, wie beispielsweise Dieselkraftstoff, Heizöl, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird eine Mischung aus Dieselkraftstoff und von 0,1 bis 99,9 Vol.-%, insbesondere 2 bis 10 Vol.-% und bevorzugt von 3 bis 5 Vol.-%, an gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäurealkylester eingesetzt. In einem nachgeschalteten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der oxidationsstabilisierte Biodiesel in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Vol.-%, insbesondere von 1 bis 20 Vol.-%, bevorzugt von 2 bis 10 Vol.-% und besonders bevorzugt von 3 bis 5 Vol.-% einem flüssigen Energieträger, insbesondere Dieselkraftstoff oder Heizöl, zugegeben werden.

[0027] Das primäre Antioxidants wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt direkt zugegeben, insbesondere in einer Menge von 10 bis 20000 ppm (w/w), vorzugsweise von 50 bis 12000 ppm (w/w) und bevorzugt von 100 bis 8000 ppm (w/w), wobei unter einer direkten Zugabe verstanden wird, dass keine Herstellung einer Lösung oder eines Masterbatches der primären Antioxidants in einem vorangegangenen Verfahrensschritt erfolgt ist. In diesem Verfahrensschritt können dem Biodiesel auch sekundäre Antioxidantien in einer Menge von 10 bis 20000 ppm (w/w), vorzugsweise von 50 bis 12000 ppm (w/w) und bevorzugt von 100 bis 8000 ppm (w/w), zugegeben werden.

[0028] Vorzugsweise wird das primäre Antioxidants unter Rühren bei einer Temperatur von 18°C bis 60°C, bevorzugt bei 20°C bis 40°C, in dem Biodiesel gelöst.

[0029] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines primären Antioxidants, das einen Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C und zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur I zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel aufweist.

[0030] Besonders bevorzugt wird eine Mischung als primäres Antioxidants verwendet, die ausschließlich Verbindungen gemäß der Struktur I aufweist. Diese Mischung hat den Vorteil, dass sie ausschließlich Verbindungen gemäß der Struktur I aufweist, die alle eine oxidationsstabilisierende Wirkung gegenüber Biodiesel aufweisen. Vorzugsweise wird ein primäres Antioxidants eingesetzt, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur II aufweist, verwendet. Bevorzugt wird jedoch ein primäres Antioxidants verwendet, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur III aufweist. Besonders bevorzugt wird ein primäres Antioxidants verwendet, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur IV aufweist.

[0031] Ferner kann ein primäres Antioxidants verwendet werden, das ausschließlich Verbindungen, ausgewählt aus

- Tri-tert.-butylphenolen, insbesondere 2,4,6 Tri-tert.-butylphenol,

- Di-tert.-butylphenolen, insbesondere 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,5-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol,
 - Di-tert.-butylmethylphenole, insbesondere 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4,6-Di-tert.-butyl-2-methylphenol, Di-tert.-butyl-3-methylphenol,
 - tert.-Butylmethylphenole, insbesondere 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2-methylphenol, 4-tert.-Butyl-2-methylphenol, 6-tert.-Butyl-3-methylphenol,
 - tert.-Butyldimethylphenole, insbesondere 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, tert.-Butyl-2,5-dimethylphenol,
 - tert.-Butylphenolen, insbesondere 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol,
 - Di-sec.-butylphenole,
 - sec.-Butylphenole, insbesondere 2-sec.-Butylphenol, 2-sec.-Butyl-4-tert.-butylphenol, 4-sec.-Butyl-2,6-di-tert.-butylphenol,
 - tert.-Amylphenole, insbesondere 2-tert.-Amylphenol,
 - Di-tert.-Amylphenole, insbesondere 2,4-Di-tert.-amylphenol,
 - 2-Isopropylphenol, 4-Octylphenol, 4-Nonylphenole, 2,6-Di-tert.-butyl-4-nonylphenol, 4-Dodecylphenol und/oder Octadecylphenol
- oder eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, wobei dieses primäre Antioxidants einen Schmelzpunkt von kleiner gleich 40°C aufweist.

[0032] Reinsubstanzen oder Mischungen, die Verbindungen gemäß den Strukturen I bis IV sind oder aufweisen und einen Schmelzpunkt von größer 40°C aufweisen, sind von dieser Erfindung ausgenommen.

[0033] Der erfindungsgemäße oxidationsstabilisierter Biodiesel zeichnet sich dadurch aus, dass dieser Biodiesel von 10 bis 20000 ppm (w/w), vorzugsweise von 50 bis 12000 ppm (w/w) und bevorzugt von 100 bis 8000 ppm (w/w) eines primären Antioxidants aufweist, das einen Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C und zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur I aufweist.

[0034] Das primäre Antioxidants des erfindungsgemäßen oxidationsstabilisierten Biodiesels weist daher vorzugsweise ausschließlich Alkylphenole und/oder substituierte Alkylphenole auf. Insbesondere weist der erfindungsgemäße oxidationsstabilisierte Biodiesel eine Mischung als primäres Antioxidants auf, wobei diese Mischung verschiedene substituierte und/oder unsubstituierte Alkylphenole aufweist. Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Biodiesel ein primäres Antioxidants auf, das von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 99 Gew.% und besonders bevorzugt von 55 bis 99 Gew.% einer oder mehreren Verbindungen gemäß Struktur I aufweist. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Biodiesel eine Mischung als primäres Antioxidants auf, das ausschließlich Verbindungen gemäß der Struktur I aufweist.

[0035] Der erfindungsgemäße Biodiesel weist vorzugsweise ein primäres Antioxidants auf, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur II aufweist. Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Biodiesel ein primäres Antioxidants auf, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur III aufweist. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Biodiesel ein primäres Antioxidants auf, das zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur IV aufweist.

[0036] Ferner kann der erfindungsgemäße Biodiesel ein primäres Antioxidants aufweisen, das ausschließlich Verbindungen, ausgewählt aus

- Tri-tert.-butylphenolen, insbesondere 2,4,6 Tri-tert.-butylphenol,
- Di-tert.-butylphenolen, insbesondere 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2,5-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol,
- Di-tert.-butylmethylphenole, insbesondere 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4,6-Di-tert.-butyl-2-methylphenol, Di-tert.-butyl-3-methylphenol,
- tert.-Butylmethylphenole, insbesondere 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2-methylphenol, 4-tert.-Butyl-2-methylphenol, 6-tert.-Butyl-3-methylphenol,
- tert.-Butyldimethylphenole, insbesondere 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, tert.-Butyl-2,5-dimethylphenol,
- tert.-Butylphenolen, insbesondere 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol,
- Di-sec.-butylphenole,
- sec.-Butylphenole, insbesondere 2-sec.-Butylphenol, 2-sec.-Butyl-4-tert.-butylphenol, 4-sec.-Butyl-2,6-di-tert.-butylphenol,
- tert.-Amylphenole, insbesondere 2-tert.-Amylphenol,
- Di-tert.-Amylphenole, insbesondere 2,4-Di-tert.-amylphenol,
- 2-Isopropylphenol, 4-Octylphenol, 4-Nonylphenole, 2,6-Di-tert.-butyl-4-nonylphenol, 4-Dodecylphenol und/oder Octadecylphenol

oder eine Mischung dieser Verbindungen aufweist.

[0037] Der erfindungsgemäße Biodiesel weist insbesondere C₁₂-C₂₄-Fettsäurealkylester, bevorzugt C₁₂-C₂₄-Fettsäuremethylester oder C₁₂-C₂₄-Fettsäureethylester, auf, die rein oder auch als Gemisch vorliegen können. Darüber hinaus

kann der erfindungsgemäße Biodiesel alle üblichen Zusatzstoffe, wie beispielsweise sekundäre Antioxidantien, Entschäumer, enthalten. Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Biodiesel Umesterungsprodukte von Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmkernöl, Kokosöl, Jatrophäöl und/oder Altspeiseölen auf. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Biodiesel Umesterungsprodukte auf, die durch die Umesterung aus Rapsöl, Sonnenblumenöl oder Sojaöl gewonnen werden. Der erfindungsgemäße Biodiesel kann auch Mischungen der Umesterungsprodukte von verschiedenen pflanzlichen und/oder tierischen Ölen aufweisen.

[0038] Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Biodiesel alle üblichen Zusatzstoffe, wie beispielsweise sekundäre Antioxidantien, Entschäumer, Kältefließverbesserer, enthalten. Als sekundäre Antioxidantien kann der erfindungsgemäße Biodiesel Alkylthiomethylphenole, vorzugsweise ausgewählt aus

- 2,4-Di-((octylthio)methyl)-6-tert.-butylphenol,
- 2,4-Di-((octylthio)methyl)-6-methylphenol,
- 2,4-Di-((octylthio)methyl)-6-ethylphenol oder
- 2,6-Di-((dodecylthio)methyl)-4-nonylphenol, hydroxylierte Thiodiphenylether, vorzugsweise ausgewählt aus
- 2,2'-Thiobis[6-tert.-butyl-4-methylphenol],
- 2,2'-Thiobis[4-octylphenol],
- 4,4'-Thiobis[6-tert.-butyl-3-methylphenol],
- 4,4'-Thiobis[6-tert.-butyl-2-methylphenol],
- 4,4'-Thiobis[3,6-di-sec.-amylphenol] oder
- 4,4'-Bis[2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl]disulfid,

[0039] Phosphite oder Phosphonite, vorzugsweise ausgewählt aus

- Triphenylphosphit,
 - Diphenylalkylphosphite,
 - Phenyldialkylphosphite,
 - Tris[nonylphenyl]phosphit,
 - Trilaurylphosphit,
 - Trioctadecylphosphit,
 - Distearyl-pentaerythritdiphosphit,
 - Tris[2,4-di-tert.-butylphenyl]phosphit,
 - Dodecylpentaerythrit-diphosphit,
 - Bis[2,4-di-tert.-butylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
 - Bis[2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
 - Bis[isodecyloxy]pentaerythritdiphosphit,
 - Bis[2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
 - Bis[2,4,6-tri-tert.-butylphenyl]pentaerythritdiphosphit,
 - Tristearyl-sorbit-triphosphit,
 - Tetrakis[2,4-di-tert.-butylphenyl]-4,4'-biphenylen-diphosphonit,
 - 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert.-butyl-12H -dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin,
 - 6-Fluor-2,4,8, 10-tetra-tert.-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin,
 - Bis[2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl]methylphosphit oder
 - Bis[2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl]ethylphosphit, oder peroxidzerstörende Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus
 - Ester der β -Thio-dipropionsäure, bevorzugt der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester,
 - Mercaptobenzimidazol,
 - Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols,
 - Zink-dibutyl-dithiocarbamat,
 - Dioctadecylsulfid oder
 - Pentaerythrit-tetrakis[β -dodecylmercapto]propionat,
- oder Mischungen dieser Verbindungen aufweisen.

[0040] Der erfindungsgemäße Biodiesel kann diese sekundären Antioxidantien in einer Menge von 10 bis 20000 ppm (w/w), vorzugsweise von 50 bis 12000 ppm (w/w) und bevorzugt von 100 bis 8000 ppm (w/w) aufweisen.

[0041] Hergestellt wird der erfindungsgemäße Biodiesel bevorzugt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0042] Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

EP 1 736 528 A2

Beispiel 1 - Herstellung der Proben

[0043] In einem Becherglas wird bei 20°C unter Rühren das primäre Antioxidant in Biodiesel gelöst, wobei so lange gerührt wird, bis eine klare Lösung des primären Antioxidants im Biodiesel erhalten wird. Die eingesetzten primären Antioxidantien als auch der eingesetzte Biodiesel, sowie die Mengenverhältnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 2 - Zusammensetzungen der eingesetzten primären Antioxidantien

[0044] Primäres Antioxidant 1

(bezogen von der Degussa AG unter dem Handelsnamen IONOL 99):

> 99,0 Gew.-%	2,6-Di-tert.-butylphenol
< 0,5 Gew.-%	2-tert.-Butylphenol
< 0,5 Gew.-%	2,4-Di-tert.-butylphenol

[0045] Primäres Antioxidant 2

(bezogen von der Degussa AG unter dem Handelsnamen IONOL K98):

> 98,5 Gew.-%	6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol
< 1,5 Gew.-%	4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol und Di-tert.-butylmethylphenole

[0046] Primäres Antioxidant 3

(bezogen von der Degussa AG unter dem Handelsnamen IONOL K65):

> 55 Gew.-%	6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol
> 15 Gew.-%	2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol
18-22 Gew.-%	tert.-Butyl-2,5-dimethylphenol
< 1 Gew.-%	4,6-Di-tert.-butyl-2-methylphenol
< 3,5 Gew.-%	Di-tert.-butyl-3-methylphenol
< 3,5 Gew.-%	2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol

[0047] Primäres Antioxidant 4

(bezogen von der Degussa AG unter dem Handelsnamen IONOL 75):

> 75 Gew.-%	2,6-Di-tert.-butylphenol
< 5 Gew.-%	2-tert.-Butylphenol
< 0,5 Gew.-%	4-tert.-Butylphenol
< 3 Gew.-%	2,4-Di-tert.-butylphenol
< 1 Gew.-%	2,5-Di-tert.-butylphenol
< 15,5 Gew.-%	2,4,6 Tri-tert.-butylphenol

Beispiel 3 - Durchführung der Prüfmethode

[0048] Die gemäß Beispiel 1 hergestellten Proben wurden gemäß der Prüfmethode DIN EN 14112 bzgl. ihrer Oxidationsstabilität bei einer Prüftemperatur von 110°C untersucht.

Beispiel 4 - Ergebnisse der Prüfmethode

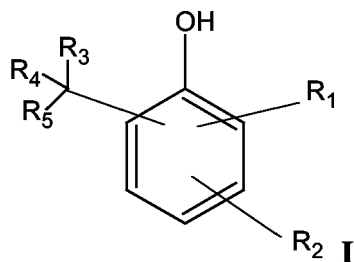
[0049]

Tabelle 1:

Antioxidants	Menge an flüssiger Antioxidants [in ppm]	Oxidationsstabilität [in h bei 110°C]
Rapsölmethylester		
-	-	5,1
1	500	6,7
2	500	6,5
3	500	6,6
4	500	6,7
Baynox *	2500	7,1
Altspeisefettemethylester		
-	-	4,0
1	2000	9,7
2	2000	9,5
3	2000	9,1
4	2000	9,4
Baynox*	10000	12,0
Sojaölmethylester		
-	-	3,6
1	2000	7,3
2	2000	6,6
3	2000	6,3
4	2000	7,1
Baynox*	10000	8,8
Sonnenblumenölmethylester		
-	-	1,6
1	4000	8,8
2	4000	7,8
3	4000	6,9
4	4000	8,0
Baynox*	20000	9,0
* Baynox ist ein Antioxidants der Fa. Lanxess und ist eine Lösung des destillierten, hochreinen Wirkstoffs in Biodiesel. Der Wirkstoffgehalt ist auf 20% g/l eingestellt. Dabei entsprechen 11 Baynox® 200 g Wirkstoff. Analytische Untersuchungen ergaben, dass es sich bei dem Wirkstoff in Baynox® um 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol handelt.		

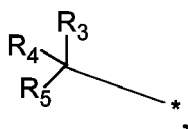
Patentansprüche

- Verfahren zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** ein primäres Antioxidants mit einem Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C zu dem zu stabilisierenden Biodiesel in einer Menge von 10 bis 20000 ppm (w/w) zugegeben wird, wobei das primäre Antioxidants zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



mit:

R_1, R_2 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20
oder



wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

R_3, R_5 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

R_4 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R_1 und R_2 als auch vom Typ R_3 und R_5 gleich oder verschieden sind, aufweist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass eine Mischung als primäres Antioxidants eingesetzt wird, die von 0,1 bis 99,9 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen gemäß der Struktur I aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1,

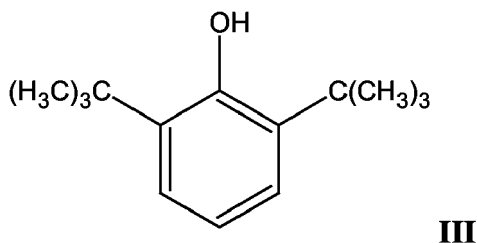
dadurch gekennzeichnet,

dass eine Mischung als primäre Antioxidants eingesetzt, die ausschließlich Verbindungen gemäß der Struktur I aufweist.

4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass das primäre Antioxidants zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur

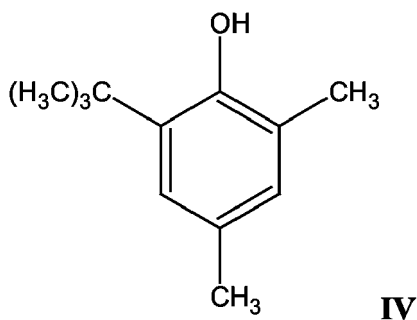


aufweist.

5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

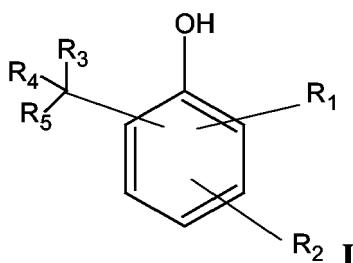
dadurch gekennzeichnet,

dass das primäre Antioxidants zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



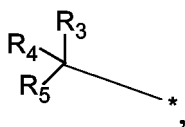
aufweist.

6. Verwendung eines primären Antioxidants, das einen Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C und zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



mit:

R_1, R_2 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20
oder



wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

R_3, R_5 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

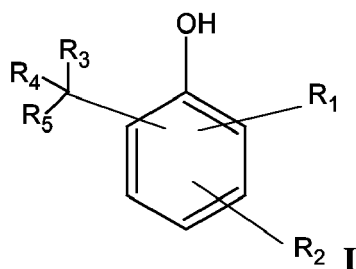
R_4 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R_1 und R_2 als auch vom Typ R_3 und R_5 gleich oder verschieden sind, aufweist, zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von Biodiesel.

7. Oxidationsstabilisierter Biodiesel,

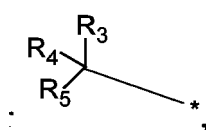
dadurch gekennzeichnet,

dass der Biodiesel von 10 bis 20000 ppm (w/w) ein primäres Antioxidants aufweist, wobei das primäre Antioxidants einen Schmelzpunkt kleiner gleich 40°C und zumindest eine Verbindung gemäß der Struktur



mit:

R_1, R_2 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20
oder



wobei * für ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringssystems steht,

R_3, R_5 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 20,

R_4 = Wasserstoff, lineare Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 40,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R_1 und R_2 als auch vom Typ R_3 und R_5 gleich oder verschieden sind, aufweist.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0189049 A [0004]
- DE 10252714 [0005]
- WO 2004044104 A [0005]
- DE 10252715 [0006]