



WO 9607717A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ :
C10L 1/10, F02M 25/14, 25/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/07717

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 14. März 1996 (14.03.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03419

(22) Internationales Anmeldedatum: 31. August 1995 (31.08.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 31 409.4 2. September 1994 (02.09.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMIS-
CHE BETRIEBE PLUTO GMBH [DE/DE]; Thiesstrasse
61, D-44649 Herne (DE). A/S DAMPSKIBSSELSKABET
SVENDBORG [DK/DK]; Esplanaden 50, DK-1098 Copen-
hagen K (DK). DAMPSKIBSSELSKABET AF 1912 A/S
[DK/DK]; Esplanaden 50, DK-1098 Copenhagen K (DK).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOHMANN, Gabriele
[DE/DE]; Alfred-Seepe-Strasse 2, D-44532 Lünen (DE).
LÜDEMANN, Lothar [DE/DE]; Augustastraße 28c,
D-45699 Herten (DE). MARSCHEWSKI, Arnim [DE/DE];
Beckeradsdelle 110, D-45897 Gelsenkirchen (DE).
NIELSEN, Tage, Ib [DK/DK]; Koglevej 4, DK-3060
Espergaerde (DK). LÜTZEN, Christian [DK/DK]; Viggo
Barfoeds Allé 23, DK-2750 Ballerup (DK).

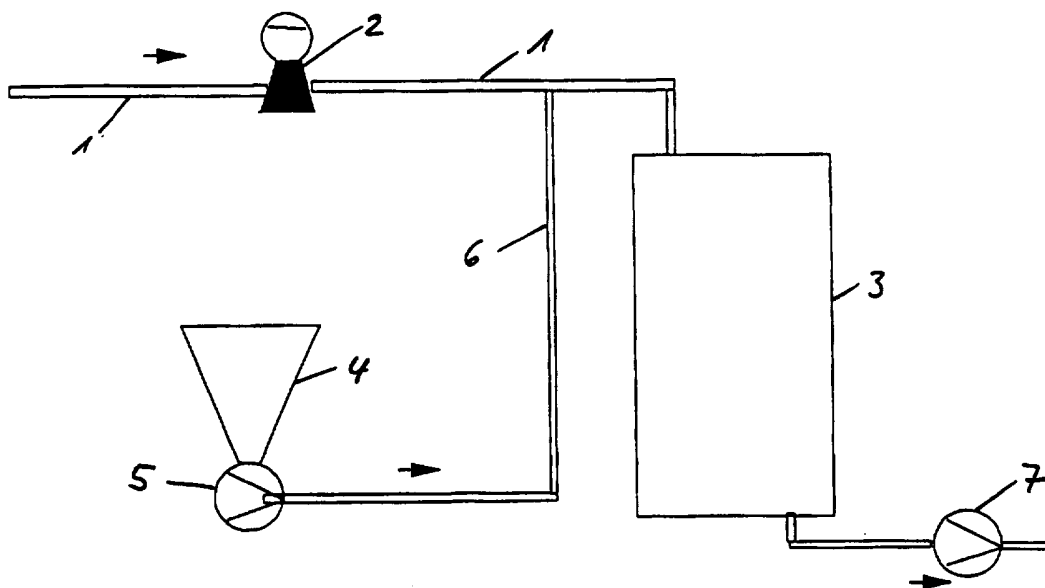
(74) Anwalt: BERG, Dirk; Alexander-von-Humboldt-Strasse, D-
45896 Gelsenkirchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, FI, IS, JP, KR, MX,
NO, NZ, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH,
DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PUMPABLE PASTE AS AN ADDITIVE FOR LIQUID FUELS

(54) Bezeichnung: PUMPFÄHIGE PASTE ZUR ADDITIVIERUNG FLÜSSIGER KRAFTSTOFFE



(57) Abstract

The invention relates to a pumpable paste as an additive for liquid fuels with fuel-soluble additives bonded into the paste and an addition process. It is thereby possible to insert the additive for any fuel not during its production or delivery nor even when it is finally supplied, but only directly into the inlet pipe to the combustion chamber or engine in easily and properly metered quantities.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine pumpfähige Paste zur Additivierung von flüssigen Kraftstoffen mit im Kraftstoff löslichen Additiven, die in die Paste eingebunden sind, sowie ein zugehöriges Verfahren zur Additivierung. Hierdurch kann das Additiv jedem beliebigen Kraftstoff nicht schon bei dessen Herstellung bzw. Auslieferung und auch nicht bei dessen letzter Bevorratung, sondern erst unmittelbar in der Zuleitung zur Brennkammer bzw. zum Motor in einfach und gut dosierbarer Weise zugegeben werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Patentanmeldung**Pumpfähige Paste zur Additivierung flüssiger Kraftstoffe**

5

Die Erfindung betrifft eine pumpfähige Paste zur Additivierung von flüssigen Kraftstoffen mit im Kraftstoff löslichen Additiven sowie ein zugehöriges Verfahren zur Additivierung.

10 Die Kraftstoffadditivierung, insbesondere zur Verbesserung bzw. Intensivierung der Verbrennung des Kraftstoffes, ist dem Fachmann seit längerem bekannt. Dies gilt beispielsweise sowohl für mit flüssigen Kraftstoffen betriebene Feuerungsanlagen als auch für Verbrennungsmotoren z. B. in Kraftfahrzeugen.

15 Ein sehr effektives und toxikologisch unbedenkliches Feststoffadditiv zur Verbrennungsverbesserung ist Ferrocen (vgl. DE 25 02 307). Weitere Vorteile von Ferrocen enthaltenden Kraftstoffen, insbesondere eine Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der Abgasverschmutzung sowie Entfernung bzw. Herabsetzung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen sind auch in der GB 1 477 806, US 4 389 220, DE
20 3 801 947 und in der DE 3 715 473 beschrieben worden. In den beiden letztgenannten Druckschriften wird vorgeschlagen, das Additiv (Ferrocen) dem Kraftstoff in der entsprechenden Konzentration der dort empfohlenen Mengen unter Vermischen
25 direkt zuzusetzen oder ein Konzentrat von gelöstem Ferrocen herzustellen und von diesem dann die erforderliche Volumenmenge dem Kraftstoff zur Einstellung der gewünschten Ferrocen-Konzentration zuzusetzen.

Die DE 41 29 408 C1 offenbart eine Vorrichtung zur Feststoffadditivierung mittels eines mit Ferrocen gefüllten Mahlwerks mit Schrittmotor.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Paste sowie ein zugehöriges Verfahren der eingangs erwähnten Art zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe eine Additivierung von Kraftstoffen möglich ist, so daß das Additiv jedem beliebigen Kraftstoff nicht schon bei dessen Herstellung bzw. Auslieferung und auch nicht bei
35 dessen letzter Bevorratung, sondern erst unmittelbar in der Zuleitung zur Brennkammer bzw. zum Motor in einfacher und gut dosierbarer Weise zugegeben werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Paste gemäß Anspruch 1 bzw. ein Verfahren gemäß Anspruch 8.

- 2 -

Die Paste enthält erfindungsgemäß

- 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% eines im Kraftstoff löslichen
5 Additivs
0 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Öle, Fett und/oder Wachs
0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Verdickungsmittel.

- 10 Ggf. kann die Paste auch Hilfsstoffe wie Lösungsmittel, Lösevermittler, Stabilisatoren, Emulgatoren und Farbstoffe enthalten.

- 15 Da es sich bei den flüssigen Kraftstoffen üblicherweise um im wesentlichen organische Flüssigkeiten, wie z. B. Ottokraftstoffe, Diesellokraftstoffe, Heizöle oder Marinekraftstoffe handelt, enthält die Paste neben dem Additiv vorteilhafterweise
zumindest überwiegend brennbare organische Bestandteile, die sich vorzugsweise
auch im Kraftstoff lösen.

- Über die Menge und Art der zur Herstellung der Paste eingesetzten Bestandteile
können die spezifischen Parameter der Paste in weiten Bereichen eingestellt
20 werden. Die wichtigste Eigenschaft der erfindungsgemäßen Paste ist ihre gute Pumpbarkeit, die zumindest in dem Temperaturbereich, in dem sie erfindungsgemäß eingesetzt wird, gegeben sein muß. Ein wichtiger Parameter ist der Tropfpunkt, der vorzugsweise zwischen 25 und 200 °C liegen sollte. Eine weitere wichtige
Anforderung, die die Paste erfüllen soll, ist eine gute Lagerstabilität über einen
25 weiten Temperaturbereich. So sollen sich die einzelnen Bestandteile auch bei längerer Lagerung nicht entmischen. Dies gilt insbesondere dann, wenn in die Paste Feststoffpartikel eingearbeitet sind.

- Ausgehend von diesen Vorgaben sowie der Menge und Art des einzuarbeitenden
30 Additivs, kann der Schmierstoffachmann aus der breiten Palette der einsetzbaren Öle, Fette und/oder Wachse sowie Verdickungsmitteln die geeigneten Typen in den Mengen auswählen, die in Abmischung mit dem Additiv eine Paste ergeben, die die genannten Anforderungen erfüllt. Ggf. kann der Schmierstoffachmann die Zusammensetzung durch einfache Versuche optimieren.

- 35 Wird zum Beispiel, möglicherweise aus Gründen der Verfügbarkeit oder Wirtschaftlichkeit, von einer Vaseline als Grundstoff für die Paste ausgegangen, so kann durch

5 Zugabe eines geeigneten Öls je nach Menge und Viskosität des Öls, die Walkpenetration der Mischung gegenüber der der Vaseline auf einen gewünschten Wert herabgesetzt werden. Sollte durch diese Maßnahme der Tropfpunkt zu tief absinken, so kann dem z. B. durch die Zugabe eines Verdickungsmittels entgegen gewirkt werden.

10 Um bei Feststoffadditiven eine hohe Lagerstabilität der Paste zu erreichen, d. h. auch bei längerer Lagerzeit eine Sedimentation der Festkörperpartikel in der Paste zu vermeiden, wird die Paste vorzugsweise so eingestellt, daß sie einerseits eine möglichst hohe Penetration bzw. Walkpenetration aufweist, andererseits aber dennoch pumpbar bleibt.

15 Vorzugsweise weist die Paste eine Walkpenetration von 220 bis 475 Einheiten nach DIN-ISO 2137 auf. Dabei entspricht eine Einheit 0,1 mm. Schmierfette mit dieser Walkpenetration werden nach der DIN 51818 in die NLGI-Klassen 000 bis 3 eingeteilt. Vorzugsweise liegt die Walkpenetration der erfindungsgemäßen Paste im Bereich von 265 bis 385 Einheiten entsprechend den NLGI-Klassen 0 bis 2. Die Bestimmung der Penetration erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie die der Walkpenetration, allerdings ohne vorherige mechanische Bearbeitung der Probe in einem
20 Schmierfettkneteter.

25 Die eingesetzten Öle, Fette und/oder Wachse sind vorzugsweise mineralischen Ursprungs. Insbesondere Vaseline, z. B. technischer Qualität, ist geeignet. Desweiteren können aber auch Hartparaffine, Paraffingatsch, höhere Fettsäuren und deren Ester allein oder in Mischung eingesetzt werden. Die Öle, Fette, Wachse, Fettsäuren und Fettsäureester können auch nativer Herkunft sein.

30 Außer Mineralölen können auch synthetische Kohlenwasserstoffe z. Poly- α -Olefine, Alkylbenzole, Esteröle, Dicarbonsäureester oder dergleichen einzeln oder in Mischung eingesetzt werden. Auch Öle auf nativer Basis, z. B. Pflanzenöle wie Rapsöl oder Sonnenblumenkernöl und/oder deren Umesterungsprodukte wie Rapsölmethylester sind geeignet.

35 Die Begriffe Öle, Fette und Wachse sind technologische Sammelbezeichnungen für bestimmte Substanzen, die unabhängig von der Art ihrer Herkunft oder Zusammensetzung bestimmte physikalische Eigenschaften aufweisen. So ist z. B. all diesen Substanzen gemein, daß sie sich in der Regel nicht in Wasser lösen.

Bei den Ölen ist die Viskosität ein wesentliches Merkmal. Entsprechend der DIN 51519 werden die Öle in Anlehnung an ISO 3448 in verschiedene Viskositätsklassen von 2 bis 1500 eingeteilt. Wenn auch im Prinzip alle diese Öle in eine erfindungsgemäße Paste eingearbeitet werden können, so werden doch vorzugsweise
5 Öle einer mittleren bis oberen Viskositätsklasse also etwa im Bereich zwischen 100 und 1000 eingesetzt.

10 Fette und Wachse lassen sich unabhängig von Herkunft und Zusammensetzung über ihre Penetration bzw. Walkpenetration und ihren Schmelz- bzw. Tropfpunkt charakterisieren. Die Werte für geeignete Fette und Wachse liegen größenordnungsmäßig im Bereich der für die Paste angestrebten Werte, also z. B. bezüglich der Walkpenetration im Bereich der NLGI-Klassen 000 bis 3. Bei Einsatz eines Verdickungsmittels können sie darunter, bei Zugabe eines Öls darüber liegen.

15 Mineralische Wachse werden meist als sogenannte Petroleumwachse aus Erdöl-gatsch gewonnen. Natürliche Wachse wie Bienenwachs oder Carnaubawachs bestehen aus paraffinischen Kohlenstoffen, können aber auch langkettige Ester, Säuren und ggf. Alkohole enthalten. Auch chemisch modifizierte Naturprodukte wie
20 hydriertes Jojobaöl oder vollsynthetische Wachse wie beispielsweise Polyethylenwachse können eingesetzt werden.

Das Verdickungsmittel ist vorzugsweise im wesentlichen anorganischer Natur. Insbesondere Bentonite, vorzugsweise organische modifizierte Bentonite sind geeignet.
25 Aber auch hochdisperses Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid sowie Zeolithe können als Verdickungsmittel mit guten Ergebnissen eingesetzt werden. Falls aufgrund technischer Anforderungen in der Paste keine anorganischen Bestandteile enthalten sein sollen, können auch organische Verdickungsmittel, z. B. Arylharnstoff oder Metallsalze höherer Fettsäuren eingesetzt werden.

30 Zu den anorganischen Verdickungsmitteln, insbesondere bei den Bentoniten können desweiteren sogenannte Aktivatoren zugesetzt werden, die zwischen den Schichten des Minerals Wasserstoffbrücken aufbauen. Geeignet sind hier beispielsweise Propylencarbonat, Methanol, Aceton, Ethanol sowie Wasser oder Gemische davon. Ab-
35 hängig von der Menge und Art des anorganischen Verdickungsmittels kann der Gehalt der Aktivatoren 0 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% der Paste ausmachen.

Es gibt eine Vielzahl von Additiven, die dem Kraftstoff zugefügt werden können, um dessen Eigenschaften zu verbessern, z. B. Cetan- bzw. Oktanzahlverbesserer, Detergents, Fließverbesserer oder Verbrennungsförderer.

5

Die Additive können in unterschiedlicher Weise in die Paste eingearbeitet werden. Handelt es sich bei den Additiven um Stoffe, die von sich aus flüssig, pastös oder geleeartig sind, so bereitet die Herstellung der Paste im allgemeinen keine wesentlichen Schwierigkeiten. Das Additiv selbst kann auch eine verdickende Wirkung haben, z. B. bei Metallseifen. Feststoffadditive können zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst und dann diese Lösung in die Paste eingearbeitet werden. Soll jedoch die Paste einen sehr hohen Anteil eines Feststoffadditiv enthalten, so ist bevorzugt, dieses Additiv in Form kleiner Partikel einzuarbeiten. Dabei ist zu beachten, daß die Paste in ihrer Konsistenz so beschaffen sein muß, daß sie lagerstabil ist, d. h. die Festkörperpartikel nicht sedimentieren. Falls sich der Feststoff teilweise im Pastenmaterial auflöst, wirkt sich dies nicht negativ auf die Verwendbarkeit der Paste aus.

10

15

20

25

30

Der Feststoff sollte aus Gründen der Stabilität sowie einer schnellen Auflösbarkeit der Partikel im Kraftstoff eine Partikelgröße von $\leq 500 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 250 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 100 \mu\text{m}$ aufweisen. In diesem Zusammenhang spielt nur die Obergrenze der Partikelgröße eine entscheidende Rolle, welche bei einigen geeigneten Mühlen z. B. bei einer Korundscheibenmühle durch entsprechende Einstellung des Mahlspaltes vorgegeben werden kann. Die Obergrenze der Partikelgröße ist zusammen mit den Penetrationswert der Paste das Hauptkriterium für die Stabilität der Paste. So können z. B. Partikel $\leq 100 \mu\text{m}$ durchaus stabil in eine Paste der NLGI-Klasse 000 eingearbeitet werden, obgleich bevorzugt ist, aus Gründen der Lagerstabilität auch bei höheren Temperaturen sicherheitshalber eine höhere NLGI-Klasse zu wählen. Je gröber die eingearbeiteten Feststoffpartikel sind, desto höher muß die NLGI-Klasse der Paste sein, um Lagerstabilität zu gewährleisten.

35

Das Additiv ist vorzugsweise eine die Verbrennung des Kraftstoffes fördernde Substanz, wie z. B. in EP 0 426 978 A1 offenbart. Insbesondere eisenorganische Verbindungen, vorzugsweise Ferrocen sind geeignet. Auch Ferrocenderivate, die an einem oder an beiden der Cyclopentadienylringe Substituenten tragen, sind einsetzbar. Hierzu zählen beispielsweise Ethylferrocen, Butylferrocen, Acetylferrocen und 2,2-bis-Ethylferrocenylpropan.

Die eisenorganische Verbindung kann auch bezüglich des organischen Teils auf nativen Vorprodukten beruhen. Geeignet sind z. B. Eisensalze von höheren Fettsäuren nativer Herkunft, z. B. Eisenstearat.

5

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann die Paste zumindest überwiegend aus Substanzen aufgebaut sein, die nativer Herkunft sind, also z. B. aus den genannten nativen Ölen, Fetten und Wachsen und beispielsweise einer Eisenseife als verbrennungsförderndes Additiv.

10

Die Vorteile einer Additivierung eines Kraftstoffs mittels einer Paste gegenüber einer Additivierung dieses Kraftstoffs mittels einer Flüssigkeit bzw. einer Lösung liegen u. a. in der einfacheren Handhabbarkeit und Bevorratung. So läßt sich eine Paste z. B. gegenüber einer Flüssigkeit nach dem Verschütten bzw. Verkleckern leichter wieder aufnehmen. Außerdem kann eine Paste gegenüber einer Flüssigkeit bei starken Relativbewegungen, z. B. auf Schiffen, nicht aus offenen Gefäßen herausschwappen. Durch diese Eigenschaften der Paste wird z. B. das Nach- und Umfüllen wesentlich erleichtert. Darüber hinaus kann in die Paste ein sehr hoher Anteil an Festkörperpartikeln stabil eingearbeitet werden. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn der Feststoff nur eine geringe Löslichkeit besitzt und die Menge Feststoff, die in eine Paste einzuarbeiten ist, nicht in einer Flüssigkeit gleichen Volumens aufzulösen wäre, oder Lösungsmittel gewählt werden müßten, die unerwünschte Eigenschaften besitzen z. B. gesundheitsgefährdend oder feuergefährlich sind. Die zur Herstellung der Paste geeigneten Öle, Fette, Wachse und Verdickungsmittel weisen in der Regel keine oder nur geringes Gefährdungspotential auf und sind im allgemeinen nicht deklarationspflichtig. Vorzugsweise wird deshalb bei der Herstellung der Paste auf gefährdende Hilfstoffe, wie Lösungsmittel und dgl., verzichtet. Gegenüber einer direkten Additivierung mit einem Feststoff weist eine Paste den Vorteil auf, daß sie besser dosierbar ist, der Feststoff nicht verklumpen kann und im Kraftstoff besser und schneller verteilt wird.

30

Eine Paste der vorstehend beschriebenen Art läßt sich in idealer Weise in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwenden, welches sich dadurch kennzeichnet, daß das Additiv eingebunden in eine pumpfähige Paste dem Kraftstoff zudosiert wird.

35

Dies kann vorteilhafterweise mittels einer Fettpumpe erfolgen. Geeignet sind hier alle gebräuchlichen Fett- bzw. Fettschmierpumpen. Dabei ist es für die Erfindung

unerheblich, ob es sich z. B. um eine Kolbenpumpe, eine Schneckenpumpe oder eine Membranpumpe handelt.

Vorzugsweise erfolgt die Additivierung nicht im Tank sondern auf dem Wege vom Tank zur Brennkammer bzw. zum Motor, also im Kraftstoffstrom, der üblicherweise durch eine Kraftstoffpumpe erzeugt wird. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist die Fettpumpe mit der Kraftstoffpumpe gekoppelt, so daß pro durchgesetzter Menge Kraftstoff immer eine adäquate Menge Paste zugeführt wird und somit eine gleichbleibende Additivierung gewährleistet ist.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß es auch unter extremen Bedingungen, z. B. an Bord eines hochseetauglichen Schiffes bei schwerem Seegang, sehr wenig störungs- und wartungsanfällig ist, und somit eine konstante Additivierung z. B. eines Schiffsdieselmotorkraftstoffs gewährleistet.

Für große Motoren mit niedriger Drehzahl, wie sie z. B. auf hochseetauglichen Schiffen, aber auch in Stromerzeugungsanlagen verwendet werden, werden Kraftstoffe schwerer Qualität eingesetzt.

Hier besteht das Problem, daß nachgeschaltete Aggregate in ihrer Funktion durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen beeinträchtigt werden, falls die verwendeten Kraftstoffe nicht mit verbrennungsfördernden Substanzen additiviert sind. Derartige Aggregate sind insbesondere Turbolader sowie Wärmeaustauscher. Auch Ablagerungen an Ventilen, Kolbenringen sowie im Verbrennungsraum sind zu beobachten. Sie können zu einer Minderung der Motorleistung und/oder zu einem erhöhten Verschleiß der betroffenen Teile führen.

Gerade beim Betreiben von relativ großen Motoren mit schweren Treibstoffen hat sich eine Additivierung mit verbrennungsfördernden Substanzen als besonders günstig erwiesen.

Je schwerer der Kraftstoff, desto eher ergeben sich in der Regel Probleme mit den genannten Ablagerungen. Als besonders wirksam hat sich eine Additivierung mit Ferrocen heraus gestellt.

Insbesondere für die Additivierung von Qualitäten, die üblicherweise als Marine-Heizöl, "Bunker C"-Qualität, Marine-Dieselmotorkraftstoff bzw. dest. Marine-Dieselmotorkraft-

stoff bezeichnet werden, ist das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft. Wie anhand der Bezeichnungen dieser Treibstoffqualitäten unschwer erkennbar, werden diese hauptsächlich zum Betreiben von marinen Motoren verwendet.

- 5 Die in Frage kommenden Kraftstoffe können beispielsweise Rückstände aus der atmosphärischen Rohöldestillation, aus der Vakuumdestillation oder aus einem katalytischen Cracker sein. Die Dichte dieser Kraftstoffe liegt insbesondere im Bereich zwischen 0,9 und 1,0 kg/dm³. Genauer klassifizieren lassen sich diese Kraftstoffe anhand der ISO 82 17. Die Kraftstoffe werden dort in zwei Klassen, sogenannte
- 10 destillierte Marine-Kraftstoffe (Marine Destillate Fuels) und sogenannte schwere Rückstandskraftstoffe (Heavy Residual Fuels) unterschieden. Erstere erhalten eine DM-Typenbezeichnung und letztere eine RM-Typenbezeichnung. Einige Typen sind in der nachstehenden Tabelle exemplarisch mit ihren wichtigsten Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Schwefelgehalt und Kohlenstoffrückstand aufgeführt.

15

	DMB	DMC	RMA 10	RMG 35	RMH 45
Dichte kg/dm ³	0,90	0,92	0,95	0,991	1,010
max. kinematische Viskosität cSt					
bei 40 °C	11,0	14,0	—	—	—
bei 100 °C	—	—	10	35	45
max. Kohlenstoffrückstand Gew.-%	0,25	2,5	12	18	22
max. Schwefel-Gehalt Gew.-%	2,0	2,0	3,5	5,0	5,0

Alle DM- und RM-Typen seien hier exemplarisch als geeignete Kraftstoffe genannt, die mit der erfindungsgemäßen Paste und mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens additiviert werden können.

20

Viele Motoren von hochseetauglichen Schiffen sind 2-Takt- oder 4-Takt-Dieselmotoren. Für diese ist die Erfindung in besonderem Maß geeignet. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn es sich um langsam laufende Motoren handelt, die bei 2-Taktern eine Drehzahl von 250 bis 50 und bei 4-Taktern 1500 bis 300 Umdrehungen/min, insbesondere 1000 bis 400 Umdrehungen/min. aufweisen. Aller-

25

dings lassen sich auch bei schneller laufenden Motoren gute Ergebnisse durch Additivierung erzielen. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren für Motoren mit einem Treibstoffverbrauch von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50 t pro Tag.

5

Gute Ergebnisse wurden mit einer Ferrocenadditivierung von 1 bis 100 ppm erzielt. Bei einer Additivierung unter 1 ppm sind die Effekte nicht so deutlich, daß man von einer wesentlichen Verbesserung gegenüber einem nicht additivierten Kraftstoff sprechen könnte. Bei einem Additivgehalt über 100 ppm ist eine Grenze erreicht, bei der eine zusätzliche Additivierung keine nennenswerten zusätzlichen Effekte bewirkt. In der Regel wird ein Bereich von 5 bis 50 ppm bevorzugt. Ein optimaler Bereich liegt zwischen 10 bis 40 ppm.

10

Figur 1 zeigt im Sinne eines Ausführungsbeispiels die Additivierung mittels einer Fettpumpe in eine Kraftstoffanlage. Über eine Leitung (1) wird der Hauptstrom des Kraftstoffes ggf. über eine Reinigungsanlage (2), z. B. ein Separator, in einen gegenüber dem Vorrattank (hier nicht gezeigt) kleiner dimensionierten Servicetank (3) eingebracht. Die in einem Vorratsbehälter (4) befindliche Paste wird mittels Fettpumpe (5) über Leitung (6) in den Kraftstoffstrom eingebracht. Vom Servicetank (3) wird der Kraftstoff über Pumpe (7) dem Verbraucher zugeführt. Pumpe (7) kann mit der Fettpumpe (5) gekoppelt sein (hier nicht gezeigt).

15

20

Auf hochseetauglichen Großschiffen wird der Schiffsdieselmotorkraftstoff bei Temperaturen von etwa 80 bis 90 °C gereinigt und im Servicetank bereitgehalten. Vorzugsweise liegt unter diesen Voraussetzungen der Tropfpunkt der Paste zwischen 40 und 70 °C, idealerweise etwa 20 °C unterhalb der Temperatur des Kraftstoffes, im vorliegenden Fall also bei etwa 65 °C. Der Tropfpunkt der Paste sollte nicht zu niedrig eingestellt sein, damit sich diese bei erhöhter Raumtemperatur nicht im Vorratsbehälter (4) verflüssigt. Andererseits ist eine sofortige Verflüssigung bzw. Auflösung der Pastenbestandteile erwünscht, sobald diese in den Kraftstoff gelangt. Der Tropfpunkt sollte daher unterhalb der Temperatur des Kraftstoffes liegen. Unter diesen Voraussetzungen lösen sich auch die in der Paste ggf. enthaltenden Feststoffpartikel innerhalb kürzester Zeit im Kraftstoff auf.

25

30

Exemplarisch ist nachstehend eine Rezeptur für eine Paste angegeben, wie sie zur Additivierung von Schiffsdieselmotorkraftstoffen eingesetzt werden kann.

35

- 10 -

- 1,5 Gew.-% eines organisch modifizierten Bentonits als Verdickungsmittel
0,2 Gew.-% Wasser als Aktivator für das Verdickungsmittel
31,6 Gew.-% Vaseline, technische Qualität, mit einer Penetration von 140
Einheiten und einem Tropfpunkt von ca. 60 °C
5 46,7 Gew.-% eines Öls der Viskositätsgruppe 220 nach DIN ISO 51519
20,0 Gew.-% Ferrocen

- 10 Zur Herstellung der Paste werden die einzelnen Bestandteile auf etwa 80 °C erwärmt, gemischt, und ggf. über eine Mühle z. B. eine Zahnkolloid- oder eine Korundscheibenmühle im Kreis gefahren bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist.

- Für die Förderung einer Paste der vorstehend genannten Art ist eine übliche Fettpumpe geeignet, die in der Lage ist, Fette der Fettspezifikation NGLI 000 bis 3 zu fördern. In der letztgenannten Klasse sind Fette eingeordnet, die nach DIN ISO 2137
15 eine Walkpenetration von 220 bis 250 Einheiten aufweisen, während Fette der Klasse 000 bei 445 bis 475 Einheiten liegen.

Beispiel

- 20 An Bord eines hochseetauglichen Schiffes mit einem Kraftstoffverbrauch von ca. 8 t/Tag wurde das erfindungsgemäße Verfahren erprobt. Hierzu wurde eine Paste folgender Zusammensetzung eingesetzt:

- 1,6 Gew.-% eines organisch modifizierten Bentonits als Verdickungsmittel
0,2 Gew.-% Wasser als Aktivator für das Verdickungsmittel
25 38,7 Gew.-% eines Öls der Viskositätsgruppe 220 nach DIN ISO 51519
39,5 Gew.-% Vaseline, technische Qualität, mit einer Penetration von 140 Einheiten und einem Tropfpunkt von ca. 60 °C
20,0 Gew.-% Ferrocen.

- 30 Der Tropfpunkt der Paste betrug 61 °C (bestimmt nach ISO 2176) und die Walkpenetration 280 Einheiten. Die Paste wurde über eine Fettschmierpumpe des Typs FZ-B der Firma Delimon gefördert. Die Fördermenge der Fettpumpe wurde so eingestellt, daß sich theoretisch eine Additivierungsrate des Treibstoffs mit Ferrocen in Höhe von 40 ppm ergeben sollte (entsprechend ca. 1,5 kg Paste/Tag). Der
35 Versuch wurde erfolgreich über die Dauer eines Monats durchgeführt. Die per Röntgenfluoreszenz bestimmte Additivierungsrate des Kraftstoffs lag bei 38 ppm. Als Ergebnis der Additivierung wurde eine drastische Reduzierung der Ablagerungen an

den vom Abgas durchströmten Aggregaten festgestellt. Während mit nicht additiviertem Kraftstoff bereits nach wenigen Tagen bis Wochen die Ablagerungen so angewachsen sind, die die Aggregate in ihrer Leistungsfähigkeit erheblich beeinträchtigt sind und eine mechanische Entfernung der Ablagerungen notwendig ist, konnten in vorliegenden Versuch nach 1 Monat visuell keine Ablagerungen festgestellt werden.

Pumpfähige Paste zur Additivierung flüssiger Kraftstoffe

Patentansprüche

5

1. Pumpfähige Paste zur Additivierung flüssiger Kraftstoffe, enthaltend

1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% eines im Kraftstoff löslichen Additivs,
10 0 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Öl, Fett und/oder Wachs
0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines Verdickungsmittels.

2. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Öl, Fett und/oder Wachs mineralischen Ursprungs sind.

15

3. Paste nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel im wesentlichen anorganischer Natur, insbesondere ein Bentonit ist.

20

4. Paste nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Walkpenetration 220 bis 475, insbesondere 265 bis 385 Einheiten beträgt.

25

5. Paste nach mindestens einem vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Tropfpunkt zwischen 25 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 70 °C aufweist.

30

6. Paste nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein im wesentlichen als Feststoff vorliegendes Additiv mit einer Partikelgröße von $\leq 500 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 250 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 100 \mu\text{m}$ enthalten ist.

35

7. Paste nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv eine die Verbrennung fördernde Substanz, insbesondere Ferrocen und/oder ringsubstituiertes Ferrocen ist.

8. Verfahren zur Additivierung flüssiger Kraftstoffe mit im Kraftstoff löslichen Additiven, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv eingebunden in eine pumpfähige Paste dem Kraftstoff zudosiert wird.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Zudosieren mittels einer Fettpumpe erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste einem durch eine Kraftstoffpumpe erzeugten Kraftstoffstrom zudosiert wird.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Fettpumpe und Kraftstoffpumpe gekoppelt sind.
- 15 12. Verwendung einer Paste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11.

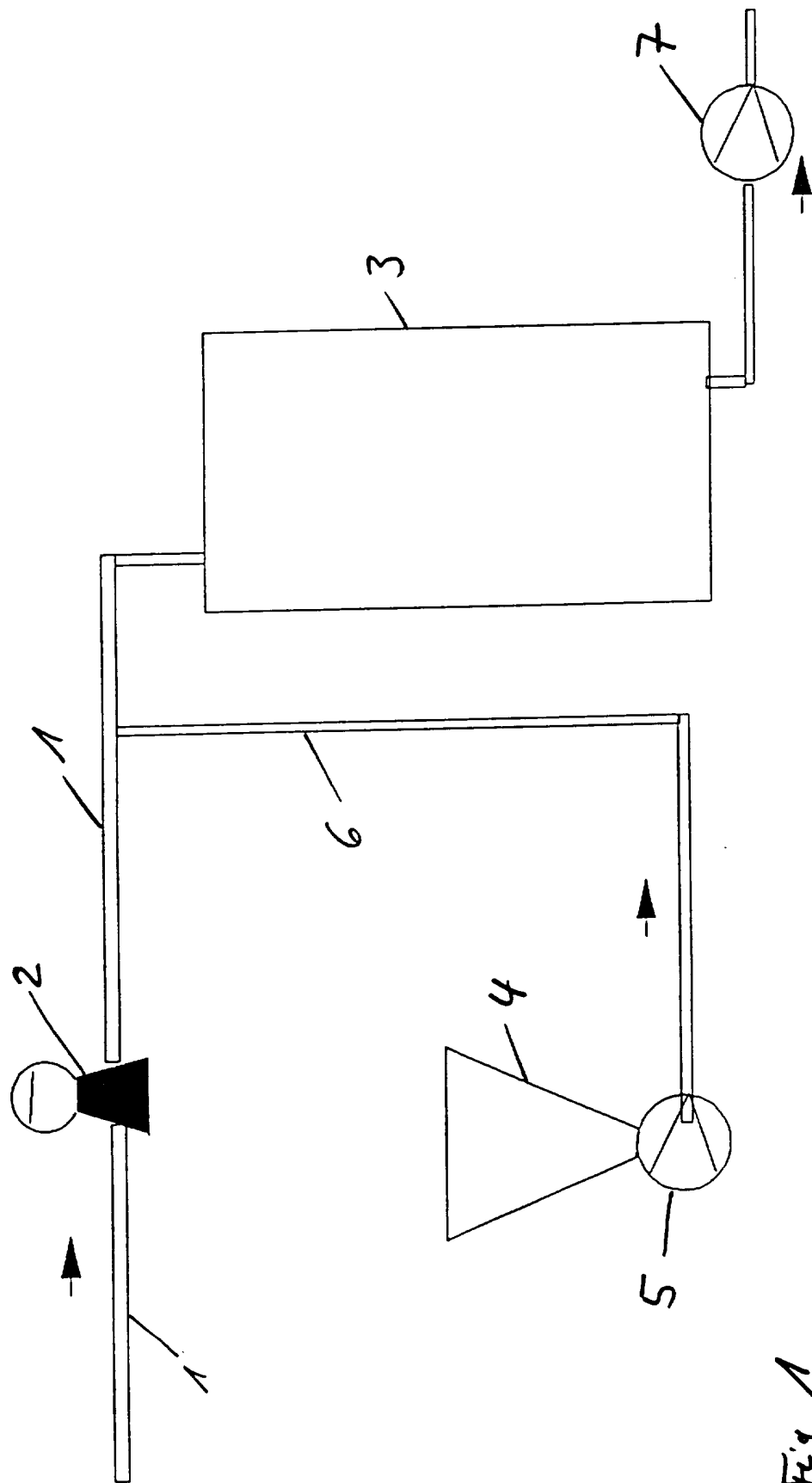


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10L1/10 F02M25/14 F02M25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10L F02M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,2 720 869 (BEVANS) 18 October 1955 see the whole document ---	3,6,8, 10,12
X Y	GB,A,835 657 (ORELUP) 25 May 1960 see the whole document ---	1,2 3,6-8, 10,12
Y	FR,A,1 071 001 (JULIUS ET AL.) 24 August 1954 see the whole document ---	7
X	EP,A,0 140 278 (TUNAP) 8 May 1985 see page 10, line 4 - line 13; claims 1-22 --- -/--	1,8,10, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 1995

Date of mailing of the international search report

24.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/EP 95/03419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,1 504 040 (ETABLISSEMENTS LIEM) 14 February 1968 see page 2, column 1, paragraph 4 ---	1,2
X	FR,A,1 492 795 (I.F.P.) 6 December 1967 see the whole document ---	1,2,6
X	US,A,3 738 819 (MILNER ET AL.) 12 June 1973 see column 4, line 3 - column 5, line 10 ---	1-3,6
A	DE,A,25 02 307 (SYNTEX) 31 July 1975 cited in the application see the whole document ---	1-7
A	EP,A,0 426 978 (SAT CHEMIE) 15 May 1991 cited in the application see the whole document ---	1-12
A	EP,A,0 325 769 (VEBA OEL) 2 August 1989 cited in the application see the whole document ---	1-7
A	US,A,4 346 689 (NEELY) 31 August 1982 see the whole document ---	8-12
A	FR,A,2 407 357 (CATERPILLAR TRACTOR) 25 May 1979 see the whole document -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2720869	18-10-55	NONE	
GB-A-835657		DE-B- 1104099	
FR-A-1071001	24-08-54	NONE	
EP-A-140278	08-05-85	DE-A- 3337983 JP-A- 60108555 US-A- 4662327	09-05-85 14-06-85 05-05-87
FR-A-1504040	14-02-68	NONE	
FR-A-1492795	06-12-67	NONE	
US-A-3738819	12-06-73	US-A- 3628925	21-12-71
DE-A-2502307	31-07-75	CH-A- 611335 FR-A, B 2273059 GB-A- 1477806 GB-A- 1477807 JP-A- 50123703 NL-A- 7500705 SE-A- 7500580	31-05-79 26-12-75 29-06-77 29-06-77 29-09-75 23-07-75 22-07-75
EP-A-426978	15-05-91	EP-A- 0423417 JP-A- 3105111 JP-B- 6007010 US-A- 5118282	24-04-91 01-05-91 26-01-94 02-06-92
EP-A-325769	02-08-89	DE-A- 3801947 DE-A- 3873732 US-A- 4955331	03-08-89 17-09-92 11-09-90
US-A-4346689	31-08-82	NONE	
FR-A-2407357	25-05-79	US-A- 4161160 CA-A- 1076902 DE-A- 2846269 GB-A- 1574259 JP-A- 54067827	17-07-79 06-05-80 03-05-79 03-09-80 31-05-79

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCI/EP 95/03419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2407357		US-E- RE31218	26-04-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03419

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C10L1/10 F02M25/14 F02M25/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiert Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10L F02M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,2 720 869 (BEVANS) 18.Oktober 1955 siehe das ganze Dokument ---	3,6,8, 10,12
X Y	GB,A,835 657 (ORELUP) 25.Mai 1960 siehe das ganze Dokument ---	1,2 3,6-8, 10,12
Y	FR,A,1 071 001 (JULIUS ET AL.) 24.August 1954 siehe das ganze Dokument ---	7
X	EP,A,0 140 278 (TUNAP) 8.Mai 1985 siehe Seite 10, Zeile 4 - Zeile 13; Ansprüche 1-22 --- -/--	1,8,10, 12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17.November 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24.11.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De La Morinerie, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03419

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,1 504 040 (ETABLISSEMENTS LIEM) 14.Februar 1968 siehe Seite 2, Spalte 1, Absatz 4 ---	1,2
X	FR,A,1 492 795 (I.F.P.) 6.Dezember 1967 siehe das ganze Dokument ---	1,2,6
X	US,A,3 738 819 (MILNER ET AL.) 12.Juni 1973 siehe Spalte 4, Zeile 3 - Spalte 5, Zeile 10 ---	1-3,6
A	DE,A,25 02 307 (SYNTEX) 31.Juli 1975 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	EP,A,0 426 978 (SAT CHEMIE) 15.Mai 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	EP,A,0 325 769 (VEBA OEL) 2.August 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	US,A,4 346 689 (NEELY) 31.August 1982 siehe das ganze Dokument ---	8-12
A	FR,A,2 407 357 (CATERPILLAR TRACTOR) 25.Mai 1979 siehe das ganze Dokument -----	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03419

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2720869	18-10-55	KEINE	
GB-A-835657		DE-B- 1104099	
FR-A-1071001	24-08-54	KEINE	
EP-A-140278	08-05-85	DE-A- 3337983	09-05-85
		JP-A- 60108555	14-06-85
		US-A- 4662327	05-05-87
FR-A-1504040	14-02-68	KEINE	
FR-A-1492795	06-12-67	KEINE	
US-A-3738819	12-06-73	US-A- 3628925	21-12-71
DE-A-2502307	31-07-75	CH-A- 611335	31-05-79
		FR-A, B 2273059	26-12-75
		GB-A- 1477806	29-06-77
		GB-A- 1477807	29-06-77
		JP-A- 50123703	29-09-75
		NL-A- 7500705	23-07-75
		SE-A- 7500580	22-07-75
EP-A-426978	15-05-91	EP-A- 0423417	24-04-91
		JP-A- 3105111	01-05-91
		JP-B- 6007010	26-01-94
		US-A- 5118282	02-06-92
EP-A-325769	02-08-89	DE-A- 3801947	03-08-89
		DE-A- 3873732	17-09-92
		US-A- 4955331	11-09-90
US-A-4346689	31-08-82	KEINE	
FR-A-2407357	25-05-79	US-A- 4161160	17-07-79
		CA-A- 1076902	06-05-80
		DE-A- 2846269	03-05-79
		GB-A- 1574259	03-09-80
		JP-A- 54067827	31-05-79