(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/074704 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10L 1/185 (2006.01) *C10L 10/06* (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01) *C10L 1/198* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063746

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2007 (12.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06126667.2 20. Dezember 2006 (20.12.2006) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **STROEFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **SINNEN, Rudolf** [DE/DE]; Schäfersteg 4a, 67256 Weisenheim (DE). **SCHWEERS, Olaf** [DE/DE]; Altleininger Str.8, 67316 Carlsberg (DE). **THIEL, Joachim** [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Str. 23, 67435 Neustadt (DE). **HASSE, Hans** [DE/DE]; Schlehweg 25a, 67661 Kaiserslautern (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(54) **Title:** FUEL MIXTURE COMPRISING POLYOXYMETHYLENE DIALKYL ETHER

(54) **Bezeichnung:** KRAFTSTOFFMISCHUNG ENTHALTEND POLYOXYMETHYLENDIALKYLETHER

(57) **Abstract:** Fuel mixture comprising (i) diesel oil and (ii) polyoxymethylene dialkyl ether of the general formula 1: R-O-$(CH_2O)_n$-R', where R and R' are defined as follows: R: methyl, ethyl, propyl, butyl, R': methyl, ethyl, propyl, butyl, n: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, where the fuel mixture has sulfur content of < 10 ppm (mg/kg) to EN 590 and the proportion by weight of polyoxymethylene dialkyl ethers of the formula 1 where n is 3 and 4 is between 50% by weight and 99.8% by weight, based on the total weight of the polyoxymethylene dialkyl ethers.

(57) **Zusammenfassung:** Kraftstoffmischung enthaltend (i) Dieselöl und (ii) Polyoxymethylendialkylether der allgemeinen Formel 1 : R-O-$(CH_2O)_n$-R', mit den folgenden Bedeutungen für R und R': R: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, R': Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, n: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, wobei die Kraftstoffmischung einen Schwefelgehalt von < 10 ppm (mg/kg) gemäß EN 590 aufweist und der Gewichtsanteil von Polyoxymethylendialkylethern gemäß Formel 1 mit n gleich 3 und 4 zwischen 50 Gew.-% und 99,8 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyoxymethylendialkylethern.

WO 2008/074704 A1

Kraftstoffmischung enthaltend Polyoxymethylendialkylether

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kraftstoffmischung enthaltend (i) Dieselöl, bevorzugt aus fossilem Ursprung, und (ii) Polyoxymethylendialkylether der allgemeinen Formel 1:

Formel 1: $R\text{-}O\text{-}(CH_2O)_n\text{-}R'$,
mit den folgenden Bedeutungen für R, R' und n:
R: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,
R': Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,
n: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,

wobei die Kraftstoffmischung einen Schwefelgehalt < 10 ppm (mg/kg) gemäß EN 590 (Dieselkraftstoff „Anforderungen und Prüfverfahren" Dt. Fassung EN 590: 1999) aufweist und der summierte Gewichtsanteil von Polyoxymethylendialkylethern gemäß Formel 1 mit n gleich 3 und 4 zwischen 50 Gew.-% und 99,8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 98 Gew.-% und 99,8 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyoxymethylendialkylether. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Kraftstoffmischungen als Kraftstoff für Dieselmotoren mit einem Zylinderhubvolumen von 1 Liter und mehr , insbesondere als Kraftstoff für Lastkraftwagen, Lokomotiven, Schiffs- und Flugzeugmotoren. Bezogen auf Straßenverkehr liegt das bevorzugte Vehikelgewicht bei > 8500 amerik. Pfunden (lbs). Der Schwefelgehalt wird als elementarer Schwefel („S") nach den in EN 590 genannten Normen gemessen: EN ISO 14596: 1998, EN ISO 8745: 1995, EN 24260: 1994).

Im Hinblick auf den gewünschten Ersatz von fossilen Brennstoffen auf Erdölbasis existieren Bestrebungen, Teile beispielsweise des Dieselkraftstoffes durch Verbindungen zu ersetzen, die aus alternativen Quellen herstellbar sind. Ein solcher Ansatz ist die Zumischung von Polyoxymethylendialkylethern (POMDAE) zu Dieselkraftstoff. Die POMDAE können auf Erdgas/Synthesegas/Methanol basieren und bewirken zusätzlich zu einer Substituierung des Dieselkraftstoffes eine gewünschte Erhöhung der Cetan-Zahl sowie eine saubere Verbrennung des Dieselkraftstoffes, insbesondere eine verminderte Rußbildung. Das Erdgas kann dabei geologischen Quellen entstammen, bevorzugt solchen die als „flared gas" oder „stranded gas" bezeichnet werden oder solchen, aus denen es als Koppelprodukt bei der Erdölgewinnung anfällt. Das Erdgas/Synthesegas/Methanol kann aber auch genauso bevorzugt biologischen Ursprungs sein und aus Biomasse gewonnen werden.

Derartige Kraftstoffmischungen auf Dieselbasis sind in der US 5 746 785, WO 86/03511 und der EP-A 1 070 755 beschrieben.

Auch auf Basis dieses Standes der Technik bestehen weiterhin Anforderungen im Hinblick auf eine optimierte Kraftstoffmischung enthaltend Diesel. Probleme, die es zu lösen gilt, bestehen insbesondere in einer optimierten Einstellung des Zündpunktes der Kraftstoffmischung, dem möglichst einfachen Nivellieren unterschiedlicher Dieselkraftstoffe durch idealerweise einen Zusatz, d. h. die einfache und sichere Einstellung unterschiedlicher Dieselkraftstoffe auf ein einheitliches Profil durch möglichst nur einen Zusatzstoff. Hierzu gehört auch die Veredlung minderwertigerer Mineralölfraktionen zu Dieselkraftstoff. Weitere Anforderungen bestehen auch weiterhin in einer Reduzierung der Rußbildung gerade bei „schweren" Dieselmaschinen, die in der Regel nicht ohne Einschränkung der Performance mit Rußfiltern ausgerüstet werden können. Hinzu kommt, dass mögliche Zusätze oder Ersatzstoffe mit dem Dieselkraftstoff kompatibel sein sollten, d. h. ein deutlich unterschiedliches Eigenschaftsprofil wäre zu vermeiden.

Diese Aufgaben und Probleme konnten durch die eingangs dargestellten Kraftstoffmischungen gelöst werden, insbesondere durch Kraftstoffmischungen enthaltend (i) Dieselöl fossilen Ursprungs sowie (ii) Polyoxymethylendialkylether, wobei die Kraftstoffmischung zwischen 10 und 95 Gew.-% (i) Dieselöl fossilen Ursprungs sowie zwischen 90 und 5 Gew.-% (ii) Polyoxymethylendialkylether, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Kraftstoffmischung, enthält, wobei die Kraftstoffmischung einen Schwefelgehalt von kleiner 10 ppm und einen Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von kleiner 11 Massen-%, gemessen nach IP 391/95, aufweist, die Komponente (ii) einen Schwefelgehalt von kleiner 100 ppb und einen Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von kleiner 100 ppb, gemessen nach IP 391/95, aufweist und zudem die Komponente (ii) enthält

zwischen 30 und 70 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_3$-CH_3,
zwischen 30 und 70 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_4$-CH_3 und
zwischen 0,1 und 5 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_{>4}$-CH_3,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (ii), und wobei der summierte Gewichtsanteil von H_3C-O-$(CH_2O)_3$-CH_3 und H_3C-O-$(CH_2O)_4$-CH_3 bevorzugt zwischen 50 Gew.-% und 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 98 Gew.-% und 99,8 Gew.-% beträgt. Die Methyl-Endgruppe kann dabei auch durch einen anderen Alkylrest ersetzt sein.

Die bevorzugten Mischungen weisen aufgrund ihrer Zusammensetzung und ihrem erniedrigten Gefrierpunkt Vorteile in Lagerung, Handhabung, in der bestimmungsgemäßen Nutzung und im Transport bei tiefen Temperaturen auf. Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß bevorzugten (ii) Polyoxymethylendialkylether kommen auch darin zum Ausdruck, dass eine Auswahl dieser Produktmischungen unter die chemikalienrechtliche Polymerdefinition der Europäischen Gemeinschaft fallen. Ein

besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Mischungen besteht darin, dass zudem der Flammpunkt der Mischung optimiert wurde.

Besonders bevorzugt enthält die Komponente (ii) mehr als 30 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_{\geq 4}$-CH_3. Dabei weisen die besonders bevorzugten Kraftstoffmischungen enthaltend (i) Dieselöl und diese besonders bevorzugte Komponente (ii) einen Flammpunkt über 55 °C auf. Solche Kraftstoffmischungen sind insbesondere für den Umgang in Raffinerien geeignet, da diese den entsprechenden Verordnungen zum Explosionsschutz entsprechen (z. B. Verordnung über Anlagen zur Lagerung, Abfüllung und Beförderung brennbarer Flüssigkeiten zu Lande (Verordnung über brennbare Flüssigkeiten - VbF)).

Als Komponente (i) enthält das erfindungsgemäße Kraftstoffgemisch Dieselöl fossilen Ursprungs. Diesel repräsentiert den Schwersiedeanteil der Mitteldestillate von Mineralöl. Typische Dieselöl-Schnitte haben einen Siedepunkt im Bereich von 150 bis 380 °C, vorzugsweise von 200 bis 350 °C und eine Dichte von 0,76 bis 0,935 g/ml bei 15 °C. Um den erfindungsgemäßen Schwefelgehalt in der Kraftstoffmischung zu erreichen, kann entweder der Anteil der bevorzugten, schwefelarmen POMDAE in der Kraftstoffmischung erhöht werden oder alternativ ein schwefelarmer Diesel in der Kraftstoffmischung eingesetzt werden.

Als Komponente (ii) enthält das erfindungsgemäße Kraftstoffgemisch Polyoxymethylendialkylether. Von diesen sind die Dimethylether und Diethylether bevorzugt. Bevorzugt sind wie bereits anhand der Gewichtsangaben dargestellt Polyoxymethylendialkylether mit n = 3, 4 oder 5 Oxymethylen-Einheiten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Polyoxymethylendimethylether mit 3, 4 oder 5 Oxymethylen-Einheiten und deren Gemische. Insbesondere bevorzugt sind Polyoxymethylendimethylether mit n = 3 oder 4 Oxymethylen-Einheiten und deren Gemische, speziell bevorzugt ist Tetraoxymethylendimethylether (n = 4). Bevorzugt enthält die Komponente (ii) zwischen 29 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 Gew.-% und 70 Gew.-% R-O-$(CH_2O)_3$-R', zwischen 29 Gew.-% und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 Gew.-% und 70 Gew.-% R-O-$(CH_2O)_4$-R' und zwischen 0,1 und 5 Gew.-% R-O-$(CH_2O)_{>4}$-R', jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (ii), wobei R und R' die eingangs dargestellten Bedeutungen haben, besonders bevorzugt jeweils Methyl darstellen und wobei der Gewichtsanteil an H_3C-O-$(CH_2O)_{\geq 4}$-CH_3 in der Komponente (ii) bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Der Schwefelgehalt der Komponente (ii) ist bevorzugt kleiner als 100 ppb (Gewichtsteile). Der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Komponente (ii) ist bevorzugt kleiner 100 ppb, gemessen nach IP 391/95.

Die Polyoxymethylendialkylether können, wie in EP-A 1 070 755 beschrieben, durch Umsetzen des entsprechenden Alkohols, vorzugsweise Methanol, mit Formaldehyd in

Gegenwart von sauren Katalysatoren hergestellt werden. Verfahren zur Herstellung der Polyoxymethylendimethylether sind zudem in der WO 2006/045506 dargestellt.

Ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern, insbesondere der Polyoxymethylendimethylether mit n = 3 und 4 (Trimer, Tetramer) geht von Methylal (n = 1) oder Dimethylether und Trioxan aus. Diese werden bevorzugt in einen Reaktor eingespeist und in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt, wobei die durch Methylal, Trioxan und/oder den Katalysator in das Reaktionsgemisch eingebrachte Wassermenge < 1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt.

Bei der Umsetzung von Methylal mit Trioxan zu den Polyoxymethylendimethylethern wird bevorzugt kein Wasser als Nebenprodukt gebildet. Die Umsetzung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C, vorzugsweise 90 bis 150 °C, und einem Druck von 1 bis 20 bar, vorzugsweise 2 bis 10 bar durchgeführt. Das Molverhältnis Methylal : Trioxan beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5.

Der saure Katalysator kann ein homogener oder heterogener saurer Katalysator sein. Geeignete saure Katalysatoren sind Mineralsäuren wie weitgehend wasserfreie Schwefelsäure, Sulfonsäuren wie Trifluormethansulfonsäure und para-Toluolsulfonsäure, Heteropolysäuren, saure Ionenaustauscherharze, Zeolithe, Aluminosilikate, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirkondioxid. Oxidische Katalysatoren können, um deren Säurestärke zu erhöhen, mit Sulfat- oder Phosphat-Gruppen dotiert sein, im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%. Die Umsetzung kann in einem Rührkesselreaktor (CSTR) oder einem Rohrreaktor durchgeführt werden. Wird ein heterogener Katalysator eingesetzt, ist ein Festbettreaktor bevorzugt. Wird ein Katalysator-Festbett verwendet, kann das Produktgemisch anschließend mit einem Anionenaustauscherharz in Kontakt gebracht werden, um ein im Wesentlichen säurefreies Produktgemisch zu erhalten.

Die durch Methylal und Trioxan sowie durch den Katalysator eingebrachte Wassermenge beträgt bevorzugt insgesamt < 1 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,5 Gew.-%, insbesondere < 0,2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt < 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch aus Methylal, Trioxan und den Katalysator. Hierzu werden bevorzugt praktisch wasserfreies Trioxan und Methylal eingesetzt sowie die gegebenenfalls durch den Katalysator eingebrachte entsprechend Wassermenge begrenzt. Die in Gegenwart von Wasser aus bereits gebildetem Polyoxymethylendimethylether durch Hydrolyse gebildeten Halbacetale (Monoether) beziehungsweise Polyoxymethylenglykole weisen einen vergleichbaren Siedepunkt wie die Polyoxymethylendimethylether auf, wodurch eine Abtrennung der Polyoxymethylendimethylether von diesen Nebenprodukten erschwert wird.

Um gezielt Polyoxymethylendimethylether mit n = 3 und n = 4 (Trimer, Tetramer) zu erhalten, wird bevorzugt aus dem Produktgemisch der Umsetzung von Methylal mit Trioxan eine Fraktion enthaltend das Trimere und Tetramere abgetrennt und werden nicht umgesetztes Methylal, Trioxan und Polyoxymethylendimethylether mit n < 3 bevorzugt in die sauer katalysierte Umsetzung zurückgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden zusätzlich auch die Polyoxymethylendimethylether mit n > 4 in die Umsetzung zurückgeführt. Durch die Rückführung wird besonders viel Trimer und Tetramer erhalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird aus dem Produktgemisch der sauer katalysierten Umsetzung von Methylal mit Trioxan eine erste Fraktion enthaltend Methylal, eine zweite Fraktion enthaltend das Dimer (n = 2) und Trioxan, eine dritte Fraktion enthaltend das Trimere und Tetramere (n = 3, 4) und eine vierte Fraktion enthaltend das Pentamer und höhere Homologe (n > 4) gewonnen. Hierbei ist es insbesondere bevorzugt, die Auftrennung des Produktgemischs der sauer katalysierten Umsetzung von Methylal mit Trioxan in drei hintereinander geschalteten Destillationskolonnen durchzuführen, wobei die erste Fraktion in einer Destillationskolonne von dem Produktgemisch der Umsetzung abgetrennt wird, aus dem verbleibenden Gemisch in einer zweiten Destillationskolonne die zweite Fraktion abgetrennt wird und das verbleibende Gemisch in einer dritten Destillationskolonne in die dritte und die vierte Fraktion aufgetrennt wird. Hierbei kann die erste Destillationskolonne beispielsweise bei einem Druck von 0,5 bis 1,5 bar, die zweite Destillationskolonne beispielsweise bei einem Druck von 0,05 bis 1 bar und die dritte Destillationskolonne beispielsweise bei einem Druck von 0,001 bis 0,5 bar betrieben werden. Vorzugsweise werden die erste und die zweite Fraktion, besonders bevorzugt zusätzlich auch die vierte Fraktion in die Umsetzung zurückgeführt.

Wird ein homogener Katalysator, beispielsweise eine Mineralsäure oder eine Sulfonsäure eingesetzt, so verbleibt dieser bevorzugt in der vierten Fraktion und wird mit dieser in die sauer katalysierte Umsetzung zurückgeführt.

Die erfindungsgemäße Kraftstoffmischung kann die Komponenten (i) und (ii) bevorzugt in folgenden Gewichtsanteilen enthalten:

10 bis 95 Gew.-% (i) Dieselöl, üblicherweise fossilen Ursprungs,
90 bis 5 Gew.-% (ii) Polyoxymethylendialkylether,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Kraftstoffmischung.

In den erfindungsgemäßen Kraftstoffmischungen können 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% weitere Additive enthalten sein. Übliche weitere Additive sind z. B. übliche, bekannte Cetanzahlerhöher, welche in Mengen von üblicherweise bis zu 1

Gew.-% enthalten sein können oder z. B. Verbindungen, die die Fluß- und Schmiereigenschaften des Dieselkraftstoffs erhöhen. Der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in der erfindungsgemäßen Kraftstoffmischung ist bevorzugt kleiner als 11 Massen-%, gemessen nach IP 391/95. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffmischungen weisen bevorzugt eine Cetanzahl von > 41, besonders bevorzugt von > 51, insbesondere zwischen 51 und 98,6 auf.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kraftstoffmischungen kann bevorzugt derart erfolgen, dass man (i) und (ii) in einem kontinuierlichen Prozess abmischt. Besonders bevorzugt kann die Herstellung derart erfolgen, dass man (i) Mineralölfraktionen bzw. Dieselöl, bevorzugt aus fossilem Ursprung, und die Komponente (ii), d. h. die Polyoxymethylendialkylether, kontinuierlich aus ihren Lagertanks entnimmt, die Komponenten (i) und (ii) in dem gewünschten Mischungsverhältnis kontinuierlich in einem Mischapparat zusammenführt, die erhaltene Mischung kontinuierlich entnimmt und der weiteren Verwendung zuführt.

Die erhaltenen Mischungen können in Transportbehälter, wie Tankzüge, Container oder Fässer, verladen, oder in Produktlagertanks zwischengespeichert umgesetzt werden.

Als Mischapparate können vorzugsweise statische Mischer eingesetzt werden. Derartige Apparaturen sind dem Fachmann allgemein bekannt. Eine derartige Apparatur zur Mischung von Flüssigkeiten ist beispielsweise in EP 0 097 458 beschrieben. Statische Mischer sind üblicherweise rohrförmige Apparate mit festen Einbauten, die zur Vermischung der Einzelstoffströme über den Rohrquerschnitt dienen. Statische Mischer können in kontinuierlichen Prozessen zur Durchführung verschiedener verfahrenstechnischer Operationen, wie Mischen, Stoffaustausch zwischen zwei Phasen, chemischen Reaktionen oder Wärmeübertragung eingesetzt werden. Die Homogenisierung der Einsatzstoffe wird bevorzugt durch ein mittels einer Pumpe erzeugtes Druckgefälle bewirkt. Je nach Art der Strömung im statischen Mischer können zwei grundlegende Mischprinzipien unterschieden werden. In laminar durchströmten Mischern wird durch Aufteilung und Umlagerung der Strömung der einzelnen Komponenten homogenisiert. Durch eine fortlaufende Verdopplung der Anzahl der Schichten werden die Schichtdicken so weit verkleinert, bis eine vollständige Makro-Vermischung erreicht ist. Die Mikrovermischung durch Diffusionsvorgänge ist abhängig von der Verweilzeit. Für Mischaufgaben mit laminarer Strömung werden Wendelmischer oder Kreuzkanalmischer verwendet. Die laminare Strömung ähnelt einer normalen Rohrströmung mit geringen Scherkräften und einer engen Verweilzeitverteilung. In turbulent durchströmten Mischern werden gezielt Wirbel erzeugt, um auf diese Art die einzelnen Stoffströme zu homogenisieren. Hierfür sind Kreuzkanalmischer und spezielle Turbulenzmischer geeignet. Beide Typen von Mischern können für das bevorzugte Verfahren eingesetzt werden. Die eingesetzten Einbauten bestehen in der Regel aus strömungsteilenden

und -umlenkenden, dreidimensionalen geometrischen Körpern, die zu einer Umlagerung, Vermischung und Wiedervereinigung der Einzelkomponenten führen. Statische Mischer sind handelsübliche Mischapparate und werden beispielsweise von der Fa. Fluitec Georg AG, Neftenbach, Schweiz für verschiedene Anwendungsbereiche angeboten.

Beispiel:
Nach dem oben beschriebenen Herstellverfahren wurde eine Mischung von 49,8% POMDME 4 (H_3C-O-$(CH_2O)_4$-CH_3), 49,8% POMDME 3 (H_3C-O-$(CH_2O)_3$-CH_3) und 0,4% POMDME 5 (H_3C-O-$(CH_2O)_5$-CH_3) hergestellt. Der S Gehalt lag unter 50 ppb. Der entsprechende Flammpunkt der Mischung wurde nach DIN EN ISO 13736 vermessen und belief sich auf 61 °C. Die entsprechende Mischung wies eine Filtrierbarkeit (CFPP) nach EN 116 von unter - 54 °C auf. Der Cloudpoint nach EN 23015 lag bei - 53 °C. Die Cetanzahl der Mischung war in einem MWM Testmotor nicht bestimmbar: Aus der Vermessung von Abmischungen mit 30% / 50% / 70% Kerosin konnte jedoch eine grenzwertige Cetanzahl von 98,6 bestimmt werden. Die Abmischungen wurden über ein statisches Mischsystem - wie im Text beschrieben - hergestellt. Im folgenden wurde über ein statisches Mischsystem eine Abmischung der POMDME Mischung (10 %) mit Dieselkraftstoff (90 %) hergestellt und an einem Daimler Chrysler OM646 DE 22LA Motorenprüfstand getestet. Dabei ergab sich eine Minderung des Rußausstoßes verglichen mit dem Betrieb von reinem Dieselkraftstoff um bis zu 60 %.

Patentansprüche

1. Kraftstoffmischung enthaltend (i) Dieselöl und (ii) Polyoxymethylendialkylether der allgemeinen Formel 1:

$R\text{-}O\text{-}(CH_2O)_n\text{-}R'$,
mit den folgenden Bedeutungen für R, R' und n:
R: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,
R': Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,
n: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,

dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstoffmischung einen Schwefelgehalt von < 10 ppm (mg/kg) gemäß EN 590 aufweist und der Gewichtsanteil von Polyoxymethylendialkylethern gemäß Formel 1 mit n gleich 3 und 4 zwischen 50 Gew.-% und 99,8 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyoxymethylendialkylethern.

2. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (ii) enthält zwischen 30 und 70 Gew.-% $R\text{-}O\text{-}(CH_2O)_3\text{-}R'$, zwischen 30 und 70 Gew.-% $R\text{-}O\text{-}(CH_2O)_4\text{-}R'$ und zwischen 0,1 und 5 Gew.-% $R\text{-}O\text{-}(CH_2O)_{>4}\text{-}R'$, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (ii).

3. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (ii) einen Schwefelgehalt von kleiner 100 ppb aufweist.

4. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (ii) einen Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von kleiner 100 ppb, gemessen nach IP 391/95, aufweist.

5. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstoffmischung enthält

10 bis 95 Gew.-% (i) Dieselöl fossilen Ursprungs
5 bis 90 Gew.-% (ii) Polyoxymethylendialkylether, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Kraftstoffmischung.

6. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstoffmischung eine Cetanzahl > 41 aufweist.

7. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstoffmischung einen Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von kleiner 11 Massen-%, gemessen nach IP 391/95, aufweist.

8. Kraftstoffmischung enthaltend (i) Dieselöl fossilen Ursprungs sowie (ii) Polyoxymethylendialkylether, dadurch gekennzeichnet, dass die Kraftstoffmischung zwischen 10 und 95 Gew.-% (i) Dieselöl fossilen Ursprungs sowie zwischen 5 und 90 Gew.-% (ii) Polyoxymethylendialkylether, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Kraftstoffmischung, enthält, wobei die Kraftstoffmischung einen Schwefelgehalt von kleiner 10 ppm und einen Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von kleiner 11 Massen-%, gemessen nach IP 391/95 aufweist, die Komponente (ii) einen Schwefelgehalt von kleiner 100 ppb und einen Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von kleiner 100 ppb, gemessen nach IP 391/95, aufweist und zudem die Komponente (ii) enthält

zwischen 30 und 70 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_3$-CH_3,
zwischen 30 und 70 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_4$-CH_3 und
zwischen 0,1 und 5 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_{>4}$-CH_3,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (ii).

9. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der summierte Gewichtsanteil von H_3C-O-$(CH_2O)_3$-CH_3 und H_3C-O-$(CH_2O)_4$-CH_3 in der Komponente (ii) zwischen 50 Gew.-% und 99,8 Gew.-% beträgt.

10. Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (ii) mehr als 50 Gew.-% H_3C-O-$(CH_2O)_{\geq 4}$-CH_3 enthält.

11. Verwendung von Kraftstoffmischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Kraftstoff für Dieselmotoren mit einem Zylinderhubvolumen von ≥1 Liter.

12. Verwendung von Kraftstoffmischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Kraftstoff für Lastkraftwagen, Lokomotiven, Schiffs- und Flugzeugmotoren.

13. Verfahren zur Herstellung einer Kraftstoffmischung gemäß Anspruch 1 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man (i) Dieselöl und die Konponente (ii) kontinuierlich aus ihren Lagertanks entnimmt, die Komponenten (i) und (ii) in dem gewünschten Mischungsverhältnis kontinuierlich in einem Mischapparat zusammenführt und die erhaltene Mischung kontinuierlich entnimmt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/185 C10L10/02 C10L10/06 C10L1/198

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)
C10L

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)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2007/000428 A (BASF AG [DE]; TEBBEN GERD-DIETER [DE]; SCHELLING HEINER [DE]; STROEFER) 4 January 2007 (2007-01-04) page 2, lines 18-20 page 4, lines 22-25; claims 1,5; example 1	1,3,4,6, 7,11-13
X	US 5 746 785 A (MOULTON DAVID S [US] ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) cited in the application column 3, line 12	1-13
X	EP 1 422 285 A (ENI SPA [IT]; SNAM PROGETTI [IT]) 26 May 2004 (2004-05-26)	1-4,6,7, 10-13
Y	example 2	5,8,9
Y	EP 1 591 514 A (TOTAL FRANCE [FR]) 2 November 2005 (2005-11-02) paragraph [0035]	5,8,9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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	Date of mailing of the international search report
2 April 2008	22/04/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/063746

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007000428 A	04-01-2007	AU 2006263876 A1	04-01-2007
		CA 2613877 A1	04-01-2007
		DE 102005030282 A1	04-01-2007
		EP 1899438 A1	19-03-2008
		NO 20076505 B	28-01-2008
US 5746785 A	05-05-1998	WO 9902626 A1	21-01-1999
EP 1422285 A	26-05-2004	CA 2449331 A1	22-05-2004
		US 2004187380 A1	30-09-2004
EP 1591514 A	02-11-2005	FR 2869621 A1	04-11-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/063746

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C10L1/185 C10L10/02 C10L10/06 C10L1/198

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C10L.

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)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2007/000428 A (BASF AG [DE]; TEBBEN GERD-DIETER [DE]; SCHELLING HEINER [DE]; STROEFER) 4. Januar 2007 (2007-01-04) Seite 2, Zeilen 18-20 Seite 4, Zeilen 22-25; Ansprüche 1,5; Beispiel 1	1,3,4,6, 7,11-13
X	US 5 746 785 A (MOULTON DAVID S [US] ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 12	1-13
X Y	EP 1 422 285 A (ENI SPA [IT]; SNAM PROGETTI [IT]) 26. Mai 2004 (2004-05-26) Beispiel 2	1-4,6,7, 10-13 5,8,9
Y	EP 1 591 514 A (TOTAL FRANCE [FR]) 2. November 2005 (2005-11-02) Absatz [0035]	5,8,9

☐ 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. April 2008	22/04/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Bertrand, Samuel

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/063746

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007000428 A	04-01-2007	AU 2006263876 A1	04-01-2007
		CA 2613877 A1	04-01-2007
		DE 102005030282 A1	04-01-2007
		EP 1899438 A1	19-03-2008
		NO 20076505 B	28-01-2008
US 5746785 A	05-05-1998	WO 9902626 A1	21-01-1999
EP 1422285 A	26-05-2004	CA 2449331 A1	22-05-2004
		US 2004187380 A1	30-09-2004
EP 1591514 A	02-11-2005	FR 2869621 A1	04-11-2005