



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 501 097 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **30.08.95** (51) Int. Cl.⁶: **C10L 1/02**
(21) Anmeldenummer: **91890292.5**
(22) Anmeldetag: **01.01.92**

(54) Treibstoff für Verbrennungsmotoren und Verwendung von Methylformiat.

- | | |
|--|--|
| <p>(30) Priorität: 26.02.91 AT 401/91
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.92 Patentblatt 92/36
(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
30.08.95 Patentblatt 95/35
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL
PT SE
(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 227 176
GB-A- 1 411 947
US-A- 2 334 006
US-A- 4 390 344</p> | <p>(73) Patentinhaber: ÖMV Aktiengesellschaft
Otto Wagner-Platz 5
A-1091 Wien (AT)
(72) Erfinder: Klezl, Peter, Dr.
Hietzinger Hauptstrasse 107
A-1130 Wien (AT)
(74) Vertreter: Widtmann, Georg, Dipl.-Ing. Dr.
techn.
Clusiusgasse 2/8
A-1090 Wien (AT)</p> |
|--|--|

EP 0 501 097 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Methylformiat als Zusatz zu Treibstoffen und auf einen Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung.

Wie allgemein bekannt, steigt der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen, je größer der Temperaturunterschied zwischen dem eintretenden und dem austretenden Medium ist. Bei Verbrennungsmotoren hat das zur Folge, daß gleichzeitig mit immer höheren Drücken gearbeitet werden muß, um eine höhere Arbeitstemperatur zu erreichen. Bei Verbrennungsmotoren mit zwangsweise eingeleiteter Entzündung des Gemisches darf sich das Gemisch nicht von selbst entzünden. Als Maßstab für diese Fähigkeit, wurde die Oktanzahl eingeführt. Je nach unterschiedlichen Bestimmungsmethoden wird von der Research-Oktanzahl (ROZ), von der Motor-Oktanzahl (MOZ), der Straßen-Oktanzahl (SOZ) und der Front-Oktanzahl (FOZ) gesprochen. Da die ROZ sowohl unter mechanisch als auch thermisch geringeren Beanspruchungen bestimmt wird als die MOZ, weisen viele Treibstoffe eine höhere ROZ denn MOZ auf. Die MOZ stellt allerdings einen Wert dar, der auf Grund der härteren Bedingungen eher praxisbezogen ist. Bei der Frontoktanzahl wird so vorgegangen, daß vom Kraftstoff eine Fraktion gezogen wird, die bis 100° C überdestilliert, und von dieser wird sodann die ResearchOktanzahl bestimmt. Die FOZ ist somit ein Maßstab über die Klopffestigkeit der am Anfang siedenden Treibstoffbestandteile.

Da sich ein Unterschied, insbesondere bei der Zugabe von Antiklopfmitteln, zwischen dem realen Verhalten des Treibstoffes in einem Motor und den bestimmten Werten, wie MOZ, ROZ und FOZ, ergeben, werden zusätzlich auch Straßentests durchgeführt, die mit serienmäßigen Motoren durchgeführt werden, wobei hier von der SOZ gesprochen wird. Diese Versuche sind insoferne von besonderer Bedeutung, als sich ergeben hat, daß sich beispielsweise der Zusatz von Tetraethylblei bei Straßentests besser bewährt als bei den Versuchsmotoren, mit welchen die ROZ oder MOZ oder FOZ bestimmt werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem Bleibonus.

Mit dem Einsatz von Katalysatoren zur weiteren katalytischen chemischen Umsetzung der Abgase, wie sie in U.S.A. begonnen wurden, mußten klopfeste bleifreie Treibstoffe entwickelt werden, da das Blei als Katalysatorgift wirkt und eine dementsprechende Unwirksamkeit der Katalysatoren verursachen würde.

Anstelle der Bleiverbindungen können beispielsweise auch andere Eisen- oder Manganverbindungen als Antiklopfmittel verwendet werden. Diese Verbindungen weisen eine hohe Toxizität auf, wobei weiters im Verbrennungsraum Oxide zurückbleiben, die, so nicht weitere Zusätze im Treibstoff vorgesehen werden, einerseits zum vorzeitigen Verschleiß von Kolben und Zylinder führen können und anderseits auch ein vorzeitiges Zünden des Gemisches durch glühende Rückstände verursachen können. Dieses Phänomen ist unter der Bezeichnung "Nachdieseln" literaturbekannt. Bei einem Motor, der unter höherer Beanspruchung liegt, kann dieses Phänomen allerdings bis zum Durchschmelzen der Kolben führen.

Da auf Grund des Einsatzes der Katalysatoren ein bleifreier Benzin angestrebt werden muß und auf der anderen Seite aus gesundheitlichen Gründen versucht wird, die Bleimissionen so gering wie möglich zu halten, wird der Bleigehalt in den Benzinen stufenweise gesenkt bzw. gänzlich reduziert, und es kommen andere Antiklopfmittel zum Einsatz. Als Antiklopfmittel, das in letzter Zeit einen besonders breiten Einsatz gefunden hat, ist der Methyl-tert.-butylether zu nennen. Diese Verbindung weist einen Siedepunkt von 55,3° C und eine Dichte bei 15° C von 0,7458 g/cm³ auf. Mit einem Zusatz von Methyl-tert.-butylether (MTBE) kann je nach der Zusammensetzung des Grundbenzins eine ROZ zwischen 115 und 135 und eine MOZ zwischen 98 und 120 erreicht werden. Der Zusatz von MTBE erfolgt in Grenzen zwischen 3,0 Vol.-% und 15,0 Vol.-%. Nachteilig ist bei der Zugabe von MTBE, daß die Steigerung jener Maßzahl, welche für den Normalbetrieb eines Motors von Bedeutung ist, u. zw. die MOZ, nicht in so erwünschtem Maße wie bei der ROZ erfolgt.

Neben dem Zusatz von Antiklopfmitteln werden Benzinen eine hohe Anzahl von weiteren Stoffen zugesetzt um ein bestimmtes Eigenschaftsniveau zu erreichen. So sind Zusätze bekannt, um eine Vergaserverschmutzung zu vermeiden. Zusätze, um die Oxidation der Benzine hintanzuhalten, so daß sich keine harzartigen klebrigen Rückstände bilden. Zusätze, die die Korrosion von Benzin an Metallen verhindern sollen. Zusätze, die Kupferkomplexe bilden, um eine Oxidation des Treibstoffes zu verhindern und auch Zusätze, um eine Vergaservereisung zu verhindern. Unter dieser Gruppe zur Verhinderung der Vergaservereisung werden entweder oberflächenaktive Stoffe oder Verbindungen, die den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigen, eingesetzt. In der Vielfalt von Verbindungen sind Amine, Diamine, Amide, Ammoniumsalze von Diestern der Phosphorsäure, Glyzerine, Alkohole, Glykole, Ketone, Dimethylformamid und Dimethylacetamid in der Literatur genannt.

Aus der DE-A1 2 447 345 werden künstliche Treibstoffmischungen aus Methanol, Formaldehyddimethylacetal und Ameisensäuremethylester bekannt, welche als künstliche Treibstoffmischungen dienen sollen. Um eine entsprechende Oktanzahl zu erhalten, werden Zusätze von Eisenkarbonyl und organischen

Manganverbindungen vorgesehen.

Aus der GB-A-1,411.947 wird eine Mischung von Kohlenwasserstoffen mit 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser und 12,5 Gew.-% Methylformiat bekannt. Methyl-, Ethyl- oder Propylformiate sind gemäß dieser Literaturstelle als Zusatz für Treibstoffe ungeeignet.

5 Die vorliegende Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, einen Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung zu schaffen, der einen möglichst geringen Unterschied zwischen den ROZ- und MOZ-Werten aufweist, welcher besonders klopfest ist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Treibstoff zu schaffen, der mit den Katalysatoren, wie sie zur chemischen Nachbehandlung der Abgase eingesetzt werden, verträglich ist, und welcher weiters die Alterungsbeständigkeit des Benzins wesentlich verbessert.

10 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, den Trübungspunkt von Benzinen herabzusetzen und die Vereisungsgefahr sowohl bei Vergaser- als auch bei Einspritzmotoren herabzusetzen.

15 Die Erfindung besteht in der Verwendung von Methylformiat als oktanzahlerhöhender, insbesondere MOZ erhöhender Zusatz zu einem mangan-, blei- und eisenfreien Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung mit Vergaser und/oder Treibstoffeinspritzung mit einer Siedefraktion von 30° C bis 200° C, insbesondere 30° C bis 180° C, mit paraffinischen und/oder olefinischen und/oder naphtenischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere in einer Menge von 1,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, gegebenenfalls 1,0 Vol.-% bis 30,0 Vol.-%, vorzugsweise 3,5 Vol.-% bis 10,0 Vol.-%, bezogen auf die 20 Gesamtlösung des Treibstoffes.

25 Obwohl Methylformiat bereits als Treibstoffkomponente bekannt war, ist es lediglich auf Grund seiner guten Eigenschaften als Treibstoff wegen seines kalorischen Wertes und als Lösungsvermittler zum Einsatz gekommen. Zusätzlich zu dem Methylformiat wurden metallische Verbindungen vorgesehen, welche die Oktanzahl erhöhen. Obwohl Methylformiat eine geringere ROZ als verschiedene andere die Klopfzahl erhöhende Zusätze aufweist, weist es eine identische ROZ und MOZ auf, wodurch die Praxiseignung besonders deutlich zum Ausdruck kommt. Methylformiat wirkt bereits in geringen Vol.-%-Grenzen, wie beispielsweise 1,0 Vol.-% bzw. 3,5 Vol.-% ROZ erhöhend, wobei allerdings neben diesen Eigenschaften besonders die Eigenschaften zur Herabsetzung des Trübungspunktes des Treibstoffes als auch die Abscheidung von Sedimenten aus dem Treibstoff hervorgehoben werden kann. Weiters wird das Startverhalten bei Einspritzmotoren bei niedriger Temperatur verbessert. Beim Einspritzen von Treibstoff besteht bei niedrigen Temperaturen die Gefahr, daß der nach der Düse beim Einspritzvorgang expandierende Treibstoff zu einer Vereisung der Düse führt, wobei neben einem Zuwachsen der Einspritzöffnung auch ein asymmetrisches Verlegen der Einspritzdüsen erfolgen kann, wodurch die Längsorientierung des eingespritzten Brennstoffstrahles wesentlich verändert werden kann, so daß beispielsweise Olfilme im kalten 30 Motor von der Zylinderwandung durch den desorientierten Treibstoffstrahl abgewaschen werden können, sodaß irreversible, vorzeitige Motorabnützungen bedingt werden können.

35 Der erfindungsgemäße Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung mit Vergaser und/oder Treibstoffeinspritzung mit einer Siedefraktion von 30° C bis 200° C, insbesondere von 30° C bis 180° C, mit paraffinischen und/oder olefinischen und/oder naphtenischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, welcher mangan-, blei- und eisenfrei ist und insbesondere 1,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, gegebenenfalls 1,0 Vol.-% bis 30,0 Vol.-%, vorzugsweise 3,5 Vol.-% bis 10,0 Vol.-%, Methylformiat enthält, besteht im wesentlichen darin, daß er einen zusätzlichen Gehalt an Methyl-tert.-butylether, insbesondere in gleichen Volumsmengen, wie an Methylformiat enthält.

40 Der Treibstoff kann auch anstelle von Methyl-tert.-butylether Alkohole, insbesondere Methylalkohol und/oder Ethylalkohol enthalten.

Methylformiat ist eine großtechnische Chemikalie, die alle Anforderungen, die an einen Oktanzahlverbesserer gestellt werden, erfüllt. Ausgangsprodukt ist Synthesegas, das in bekannter Weise zu Methanol umgesetzt wird und dieses durch Carbonylierung ebenfalls nach bekanntem Verfahren Methylformiat ergibt.

45 Ein weiterer Vorteil ist, daß diese Verbindung, so wie andere sauerstoffhältige Komponenten (z. B. Furane), keinen negativen Einfluß auf die Stabilität des Vergaskraftstoffes (Induktionsperiode, Existenz Gum) besitzt.

Auch die Toxizität ist hinlänglich untersucht: Es besteht keine cancerogene Wirkung, der MAK-Wert ist dem höheren Aromaten (Ethylbenzol, Xylole) gleich, und im Tierversuch ist es sogar harmloser als diese; LCL₀-Werte; Inhalation Meerschwein:

Xylogemisch	450 ppm
Toluol	1.600 ppm
MF	10.000 ppm.

5

Methylformiat (MF) weist einen Siedepunkt von 31,5° C auf, so daß es auch in größeren Mengen als Bestandteil für Benzin Verwendung finden kann. Es war nun durchaus überraschend, daß Zusätze von Methylformiat, beispielsweise die Zusätze von anderen Klopfmitteln, wie Bleiverbindungen, ersetzen können, wobei neben der Eigenschaft die Vereisung von Vergasern und Einspritzanlagen verhindert wird, und auch bereits in geringeren Prozentgrenzen die Alterung durch Sauerstoff im Treibstoff verhindern kann. Trotz der höheren Dichte des Methylformiates im Vergleich zu MTBE kann es bereits auch die FOZ erhöhen. Auf einen Zusatz von metallorganischen Verbindungen zur Erhöhung der Klopfzahl kann verzichtet werden.

Enthält der Treibstoff 10,0 Vol.-% bis 60,0 Vol.-%, insbesondere 30,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-% einer Mischung von Methylformiat und Methyl-tert.-butylether, so wird ein Treibstoff erhalten, der einen besonders hohen Anteil an Produkten aufweist, die bis 100° C überdestillieren, so daß neben der Steigerung der ROZ auch ein besonders günstiges Beschleunigungsverhalten von Fahrzeugen erreicht wird. Eine besonders deutliche Steigerung der praxisorientierten Eigenschaften des Treibstoffes ergibt sich dann, wenn ca. 30,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-% dieser Mischung im Treibstoff vorliegen.

Weist der Treibstoff zusätzlich Alkohole, insbesondere Methylalkohol und/oder Ethylalkohol, auf, so kann in Einzelfällen, so erwünscht, noch eine zusätzliche Erhöhung sowohl der ROZ als auch der MOZ erreicht werden, wobei gleichzeitig die Löslichkeit von hydrophilen Substanzen im Treibstoff erhöht werden kann, so daß ein besonders störungsfreier Betrieb im Vergaser oder auch im Einspritzsystem erreicht werden kann. Diese Eigenschaften werden besonders durch die niedrigen Alkohole, wie Methylalkohol oder Ethylalkohol erreicht, wobei weiters eine besonders gute Verfügbarkeit dieser beiden Chemikalien gegeben ist.

Weist der Treibstoff 10,0-Vol.-% bis 60,0-Vol.-% einer Mischung aus Methylformiat, Methyl-tert.-butylether und Methylalkohol, insbesondere in gleichen Volumsmengen, auf, so ist ein störungsfreier Betrieb auch unter schwierigen klimatischen Bedingungen gewährleistet.

Liegen 30,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-% dieser Mischung im Treibstoff vor, so liegen extrem beanspruchbare Treibstoffmischungen vor.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1: (REGULARBENZIN)

35

Eine Siedefraktion eines Erdöl-Base-stocks von 30° C bis 180° C wies eine Dichte von 0,740 g/cm³ auf. Nach Lagerung der Mischung bei - 22° C trat nach 5 Stunden eine Trübung auf, da der Wassergehalt von 250 ppm bei dieser Temperatur nicht mehr in Lösung gehalten werden konnte. Nach 3 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur war eine Sedimentation im Benzin zu beobachten.

Bei derselben Siedefraktion unter Zusatz von 2,0 Vol.-% Methylformiat trat erst bei fünfstündiger Lagerung bei - 60° C eine Trübung auf. Nach dreitägiger Lagerung bei Raumtemperatur trat keine Sedimentation auf.

Beispiel 2:

45

An der Siedefraktion gemäß Beispiel 1 wurden ohne Zusatz die ROZ und MOZ bestimmt.

Beispiel 3:

Der Siedefraktion gemäß Beispiel 2 wurden 5,0 Vol.-% Methylformiat zugesetzt und die ROZ und MOZ bestimmt.

Beispiel 4:

Zusatz von 10 Vol.-% Methylformiat zu der Siedefraktion gemäß Beispiel 2. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

Beispiel 5:

Zusatz von 20 Vol.-% Methylformiat zu der Siedefraktion gemäß Beispiel 2. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

5

Beispiel 6:

Zusatz von 30 Vol.-% Methylformiat zu der Siedefraktion gemäß Beispiel 2. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

10

Beispiel 7:

Zusatz von 40 Vol.-% Methylformiat zu der Siedefraktion gemäß Beispiel 2. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

15

Beispiel 8:

Zusatz von 50 Vol.-% Methylformiat zu der Siedefraktion gemäß Beispiel 2. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

20

Beispiel 9:

Es wurden am reinen Methylformiat die ROZ und MOZ bestimmt.

25 Beispiel 10:

Eine Siedefraktion gemäß Beispiel 2 wurde mit 10,0 Vol.-% Methyl-tert.-butylether versetzt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

30 Beispiel 11:

Eine Siedefraktion gemäß Beispiel 2 wurde mit 20,0 Vol.-% Methyl-tert.-butylether versetzt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

35 Beispiel 12:

Eine Siedefraktion gemäß Beispiel 2 wurde mit 30,0 Vol.-% Methyl-tert.-butylether versetzt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

40 Beispiel 13:

Es wurde eine Mischung aus einem Volumsteil Methylformiat und einem Volumsteil Methyl-tert.-butylether hergestellt und eine Mischung mit der Siedefraktion gemäß Beispiel 2 von 10,0 Vol.-% dieser Mischung hergestellt. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

45

Beispiel 14:

Es wurde eine Mischung analog Beispiel 13, jedoch mit 20,0 Vol.-% der Mischung Methylformiat und Methyl-tert.-butylether hergestellt. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

50

Beispiel 15:

Es wurde eine Mischung aus gleichen Teilen Methylformiat, Methylalkohol und Methyl-tert.-butylether angefertigt und der Siedefraktion gemäß Beispiel 2 diese Mischung zugefügt, so daß ein Treibstoff mit 15,0 Vol.-% dieser Mischung erhalten wurde. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

Beispiel 16:

Es wurde ein Treibstoff gemäß Beispiel 14 angefertigt, wobei 30,0 Vol.-% der Mischung aus Methylalkohol, Methylformiat und Methyl-tert.-butylether vorgelegt sind.

5

Beispiel 17: (EUROSUPER)

Eine Siedefraktion eines Erdöl-Base-stocks von 30° C bis 185° C wies eine Dichte von 0,745 g/cm³ auf. Nach Lagerung der Mischung bei - 22° C trat nach 5 Stunden eine Trübung auf, da der Wassergehalt von 200 ppm bei dieser Temperatur nicht mehr in Lösung gehalten wurde. Nach 3 Tagen Lagerung der Mischung war eine Sedimentation im Benzin zu beobachten.

Bei derselben Siedefraktion unter Zusatz von 2,0 Vol.-% Methylformiat trat erst bei fünfstündiger Lagerung bei - 62° C eine Trübung auf. Bei dreitägiger Lagerung bei Raumtemperatur trat keine Sedimentation auf.

10

Beispiel 18:

An der Siedefraktion gemäß Beispiel 17 wurden ohne Zusatz die ROZ und MOZ bestimmt.

20 **Beispiel 19:**

Der Siedefraktion gemäß Beispiel 18 wurden 5,0 Vol.-% Methylformiat zugesetzt und die ROZ und MOZ bestimmt.

25 **Beispiel 20:**

Zusatz von 10 Vol.-% Methylformiat zur Siedefraktion gemäß Beispiel 18. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

30 **Beispiel 21:**

Zusatz von 20 Vol.-% Methylformiat zur Siedefraktion gemäß Beispiel 18. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

35 **Beispiel 22:**

Zusatz von 30 Vol.-% Methylformiat zur Siedefraktion gemäß Beispiel 18. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

40 **Beispiel 23:**

Zusatz von 40 Vol.-% Methylformiat zur Siedefraktion gemäß Beispiel 18. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

45 **Beispiel 24:**

Zusatz von 50 Vol.-% Methylformiat zur Siedefraktion gemäß Beispiel 18. Es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

50 **Beispiel 25:**

Es wurden am reinen Methylformiat die ROZ und MOZ bestimmt.

Beispiel 26:

55

Eine Siedefraktion gemäß Beispiel 18 wurde mit 10,0 Vol.-% Methyl-tert.-butylether versetzt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

Beispiel 27:

Eine Siedefraktion gemäß Beispiel 18 wurde mit 20,0 Vol.-% Methyl-tert.-butylether versetzt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

5

Beispiel 28:

Eine Siedefraktion gemäß Beispiel 18 wurde mit 30,0 Vol.-% Methyl-tert.-butylether versetzt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

10

Beispiel 29:

Es wurde eine Mischung aus einem Volumsteil Methylformiat und einem Volumsteil Methyl-tert.-butylether hergestellt und eine Mischung mit der Siedefraktion gemäß Beispiel 18 von 10,0 Vol.-% dieser Mischung hergestellt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

15

Beispiel 30:

Es wurde eine Mischung analog Beispiel 18, jedoch mit 20,0 Vol.-% der Mischung Methylformiat und 20 Methyl-tert.-butylether hergestellt und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

Beispiel 31:

Es wurde eine Mischung aus gleichen Teilen Methylformiat, Methylalkohol und Methyl-tert.-butylether angefertigt und der Siedefraktion gemäß Beispiel 18 diese Mischung zugefügt, so daß ein Treibstoff mit 15,0 Vol.-% dieser Mischung erhalten wurde und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

25

Beispiel 32:

30 Es wurde ein Treibstoff gemäß Beispiel 18 angefertigt, wobei 30,0 Vol.-% der Mischung aus Methylalkohol, Methylformiat und Methyl-tert.-butylether vorgelegen sind und es wurden die ROZ und MOZ bestimmt.

35

Tabelle I

40

45

50

	REGULARBENZIN	ROZ	MOZ
	Beispiel 2	90,3	81,6
	Beispiel 3	91,1	82,3
	Beispiel 4	91,8	83,0
	Beispiel 5	93,1	84,2
	Beispiel 6	94,2	85,1
	Beispiel 7	95,2	86,1
	Beispiel 8	96,1	87,0
	Beispiel 9	115,0	114,8
	Beispiel 10	91,9	82,4
	Beispiel 11	93,1	84,0
	Beispiel 12	94,3	84,8
	Beispiel 13	92,0	83,3
	Beispiel 14	94,5	84,9
	Beispiel 15	92,1	83,6
	Beispiel 16	94,4	85,0

55

Tabelle II

	EUROSUPER	ROZ	MOZ
5	Beispiel 18	96,0	84,5
	Beispiel 19	96,6	85,1
	Beispiel 20	97,1	85,6
	Beispiel 21	98,1	86,9
10	Beispiel 22	99,0	88,1
	Beispiel 23	99,9	89,0
	Beispiel 24	101,0	89,9
	Beispiel 25	115,0	114,8
	Beispiel 26	97,0	85,9
15	Beispiel 27	98,2	86,2
	Beispiel 28	99,1	87,7
	Beispiel 29	98,0	86,2
	Beispiel 30	98,7	86,7
20	Beispiel 31	98,0	86,6
	Beispiel 32	99,3	87,9

Patentansprüche

- 25 1. Verwendung von Methylformiat als oktanzahlerhöhender, insbesondere MOZ erhöhender, Zusatz zu einem mangan-, blei- und eisenfreien Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung mit Vergaser und/oder Treibstoffeinspritzung mit einer Siedefraktion von 30° C bis 200° C, insbesondere 30° C bis 180° C, mit paraffinischen und/oder olefinischen und/oder naphtenischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere in einer Menge von 1,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, gegebenenfalls 1,0 Vol.-% bis 30,0 Vol.-%, vorzugsweise 3,5 Vol.-% bis 10,0 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtlösung des Treibstoffes.
- 30 2. Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung mit Vergaser und/oder Treibstoffeinspritzung mit einer Siedefraktion von 30° C bis 200° C, insbesondere von 30° C bis 180° C, mit paraffinischen und/oder olefinischen und/oder naphtenischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, welcher mangan-, blei- und eisenfrei ist, und insbesondere 1,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, gegebenenfalls 1,0 Vol.-% bis 30,0 Vol.-%, vorzugsweise 3,5 Vol.-% bis 10,0 Vol.-%, Methylformiat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß er einen zusätzlichen Gehalt an Methyl-tert.-butylether, insbesondere in gleichen Volumsmengen, wie an Methylformiat enthält.
- 35 3. Treibstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er 10,0 Vol.-% bis 60,0 Vol.-%, insbesondere 30,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, einer Mischung von Methylformiat und Methyl-tert.-butylether enthält.
- 40 4. Treibstoff nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Alkohole, insbesondere Methylalkohol und/oder Ethylalkohol enthält.
- 45 5. Treibstoff nach einem der Ansprüche 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß er 10,0 Vol.-% bis 60,0 Vol.-%, insbesondere 30,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, einer Mischung aus Methyl-tert.-butylether, Methylformiat und Methylalkohol, insbesondere in gleichen Volumsteilen, enthält.
- 50 6. Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung mit Vergaser und/oder Treibstoffeinspritzung mit einer Siedefraktion von 30° C bis 200° C, insbesondere von 30° C bis 180° C, mit paraffinischen und/oder olefinischen und/oder naphtenischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, welcher mangan-, blei- und eisenfrei ist, und insbesondere 1,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, gegebenenfalls 1,0 Vol.-% bis 30,0 Vol.-%, vorzugsweise 3,5 Vol.-% bis 10,0 Vol.-%, Methylformiat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Alkohole, insbesondere Methylalkohol und/oder Ethylalkohol, enthält.

7. Treibstoff gemäß Anspruch 2 für Verbrennungsmotoren mit elektrischer Zündung mit Vergaser und/oder Treibstoffeinspritzung mit einer Siedefraktion von 30° C bis 200° C, insbesondere von 30° C bis 180° C, mit paraffinischen und/oder olefinischen und/oder naphthenischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, welcher manganese-, blei- und eisenfrei ist, und insbesondere 1,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, gegebenenfalls 1,0 Vol.-% bis 30,0 Vol.-%, vorzugsweise 3,5 Vol.-% bis 10,0 Vol.-%, Methylformiat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß er 10,0 Vol.-% bis 60,0 Vol.-%, insbesondere 30,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%, einer Mischung aus Methyl-tert.-butylether, Methylformiat und Methylalkohol, insbesondere in gleichen Volumsteilen, enthält.

10 **Claims**

1. Use of methyl formate as an additive for increasing the octane number, in particular the motor octane number, in a manganese-, lead- and iron-free fuel for internal combustion engines having electrical ignition and having a carburettor and/or fuel injection, having a boiling fraction from 30° C to 200° C, in particular from 30° C to 180° C, containing paraffinic and/or olefinic and/or naphthenic and/or aromatic hydrocarbons, in particular in an amount of 1.0% by volume to 50.0% by volume, optionally 1.0% by volume to 30.0% by volume, preferably 3.5% by volume to 10.0% by volume, relative to the total solution of the fuel.
2. Fuel for internal combustion engines having electrical ignition and having a carburettor and/or fuel injection, having a boiling fraction of from 30° C to 200° C, in particular from 30° C to 180° C, containing paraffinic and/or olefinic and/or naphthenic and/or aromatic hydrocarbons, which fuel is free of manganese, of lead and of iron and contains in particular 1.0% by volume to 50.0% by volume, optionally 1.0% by volume to 30.0% by volume, preferably 3.5% by volume to 10.0% by volume of methyl formate, characterized in that it additionally contains methyl tert-butyl ether, in particular in amounts by volume which are equal to those of methyl formate.
3. Fuel according to Claim 2, characterized in that it contains 10.0% by volume to 60.0% by volume, in particular 30.0% by volume to 50.0% by volume, of a mixture of methyl formate and methyl tert-butyl ether.
4. Fuel according to Claim 2 or 3, characterized in that it additionally contains alcohols, in particular methyl alcohol and/or ethyl alcohol.
5. Fuel according to one of Claims 2, 3 or 4, characterized in that it contains 10.0% by volume to 60.0% by volume, in particular 30.0% by volume to 50.0% by volume, of a mixture of methyl tert-butyl ether, methyl formate and methyl alcohol, in particular in equal parts by volume.
6. Fuel for internal combustion engines having electrical ignition and having a carburettor and/or fuel injection, having a boiling fraction of from 30° C to 200° C, in particular from 30° C to 180° C, containing paraffinic and/or olefinic and/or naphthenic and/or aromatic hydrocarbons, which fuel is free of manganese, of lead and of iron and contains in particular 1.0% by volume to 50.0% by volume, optionally 1.0% by volume to 30.0% by volume, preferably 3.5% by volume to 10.0% by volume, of methyl formate, characterized in that it additionally contains alcohols, in particular methyl alcohol and/or ethyl alcohol.
7. Fuel according to Claim 2 for internal combustion engines having electrical ignition and having a carburettor and/or fuel injection, having a boiling fraction of from 30° C to 200° C, in particular from 30° C to 180° C, containing paraffinic and/or olefinic and/or naphthenic and/or aromatic hydrocarbons, which fuel is free of manganese, of lead and of iron and contains in particular 1.0% by volume to 50.0% by volume, optionally 1.0% by volume to 30.0% by volume, preferably 3.5% by volume to 10.0% by volume, of methyl formate, characterized in that it contains 10.0% by volume to 60.0% by volume, in particular 30.0% by volume to 50.0% by volume, of a mixture of methyl tert-butyl ether, methyl formate and methyl alcohol, in particular in equal parts by volume.

Revendications

1. Utilisation de formiate de méthyle comme additif augmentant l'indice d'octane, en particulier l'indice d'octane moteur, à un combustible exempt de manganèse, de plomb et de fer qui est destiné à des moteurs à combustion à allumage électrique avec un carburateur et/ou un gicleur de combustible, qui présente un intervalle d'ébullition de 30 °C à 200 °C, en particulier de 30 °C à 180 °C, et qui comprend des hydrocarbures paraffiniques et/ou oléfiniques et/ou naphténiques et/ou aromatiques, en particulier en une quantité de 1,0 % en volume à 50,0 % en volume, éventuellement de 1,0 % en volume à 30,0 % en volume, de préférence de 3,5 % en volume à 10,0 % en volume, par rapport à la solution totale du combustible.

5 2. Combustible pour moteurs à combustion à allumage électrique comportant un carburateur et/ou un gicleur de combustible, présentant un intervalle d'ébullition de 30 °C à 200 °C, en particulier de 30 °C à 180 °C, et comportant des hydrocarbures paraffiniques et/ou oléfiniques et/ou naphténiques et/ou aromatiques, ce combustible étant exempt de manganèse, de plomb et de fer et contenant en particulier 1,0 % en volume à 50,0 % en volume, éventuellement 1,0 % en volume à 30,0 % en volume, de préférence de 3,5 % en volume à 10,0 % en volume, de formiate de méthyle, caractérisé en ce qu'il contient une teneur supplémentaire en éther méthyl-tert.-butylique, en particulier en des quantités volumiques identiques au formiate de méthyle.

10 3. Combustible suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient 10,0 % en volume à 60 % en volume, en particulier 30,0 % à 50,0 % en volume, d'un mélange de formiate de méthyle et d'éther méthyl-tert.-butylique.

15 4. Combustible suivant l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce qu'il contient en supplément des alcools, en particulier de l'alcool méthylique et/ou de l'alcool éthylique.

20 5. Combustible suivant l'une des revendications 2, 3 et 4, caractérisé en ce qu'il contient 10,0 % en volume à 60,0 % en volume, en particulier 30,0 % en volume à 50,0 % en volume, d'un mélange d'éther méthyl-tert.-butylique, de formiate de méthyle et d'alcool méthylique, en particulier en parties volumiques identiques.

25 6. Combustible pour moteurs à combustion à allumage électrique comportant un carburateur et/ou un gicleur de combustible, présentant un intervalle d'ébullition de 30 °C à 200 °C, en particulier de 30 °C à 180 °C, et comportant des hydrocarbures paraffiniques et/ou oléfiniques et/ou naphténiques et/ou aromatiques, ce combustible étant exempt de manganèse, de plomb et de fer et contenant en particulier 1,0 % en volume à 50,0 % en volume, éventuellement 1,0 % à 30,0 % en volume, de préférence 3,5 % à 10,0 % en volume, de formiate de méthyle, caractérisé en ce qu'il contient en supplément des alcools, en particulier de l'alcool méthylique et/ou de l'alcool éthylique.

30 7. Combustible suivant la revendication 2 pour des moteurs à combustion à allumage électrique comportant un carburateur et/ou un gicleur de combustible, présentant un intervalle d'ébullition de 30 °C à 200 °C, en particulier de 30 °C à 180 °C, et comportant des hydrocarbures paraffiniques et/ou oléfiniques et/ou naphténiques et/ou aromatiques, ce combustible étant exempt de manganèse, de plomb et de fer et contenant en particulier 1,0 % en volume à 50,0 % en volume, éventuellement 1,0 % à 30 % en volume, de préférence 3,5 % à 10,0 % en volume, de formiate de méthyle, caractérisé en ce qu'il contient 10,0 % en volume à 60,0 % en volume, en particulier 30,0 % en volume à 50,0 % en volume, d'un mélange d'éther méthyl-tert.-butylique, de formiate de méthyle et d'alcool méthylique, en particulier en des parties volumiques identiques.

35 50

55