



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 04 242 T2 2004.03.11**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 198 542 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 04 242.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/04912**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 938 707.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/73403**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.05.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C10L 1/00**

C10L 1/06, C10L 10/02

(30) Unionspriorität:

99304058 26.05.1999 EP

(73) Patentinhaber:

**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag, NL**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**MCDONALD, Clive Richard, Cheshire CH1 3SH,
GB**

(54) Bezeichnung: **BENZINZUSAMMENSETZUNG**

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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Benzinzusammensetzungen und im spezielleren auf Benzinzusammensetzungen, die ihnen einverlebte Farbstoffe enthalten, auf deren Herstellung und Anwendung.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Es ist bekannt, Ölprodukten, beispielsweise Kohlenwasserstofftreibstoffen wie Benzin oder Kerosin (Paraffinöl), eine Farbe zu verleihen – siehe beispielsweise The Petroleum Handbook, 5. Auflage, 1966, Seite 111 (Shell International Petroleum Company) und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, 1980, Bd. 11, Seite 669 (Wiley). Zwei früher wohlbekannte, Farbstoffe enthaltende handelsübliche Kerosine waren "ALADDIN PINK"-Paraffin und "ESSO BLUE"-Paraffin (Handelsmarken).

[0003] Die derzeit im Handel erhältlichen Grundbenzine sind im allgemeinen nicht farblos, sie weisen einen zumindest schwachen gelben Farbton auf. Diese Hintergrundfarbe beeinträchtigt das Aussehen von Benzin, zu dem Farbstoffe zugesetzt werden (beispielsweise führt eine Zugabe von roten oder rosaroten Farbstoffen eher zur Ausbildung von orangem bis braunem Benzin, und eine Zugabe von blauen Farbstoffen führt eher zur Ausbildung von grünem Benzin), sofern nicht ausreichend hohe Konzentrationen an Farbstoff zugesetzt werden, um die Hintergrundfarbe zu überdecken. In diesen letztgenannten Fällen sind die Farben tief und charakteristisch, die Produkte sind aber von hell und strahlend weit entfernt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Es hat sich nunmehr als möglich erwiesen, ein Benzin mit signifikanten Umweltvorteilen bei Anwendung als Treibstoff in Ottomotoren zu schaffen, das einen durchsichtigen blauen Farbton aufweist. Dieser klare blaue Farbton kann bei einem Beobachter einen strahlenden optischen Effekt hervorrufen, ähnlich jenem eines Sprühregens aus einem Wasserfall in einem Gebirgsstrom gegen einen klaren blauen sonnenlichtdurchfluteten Himmel. Ein derartiger optischer Effekt kann dazu dienen, die Reinheit eines solchen Benzinproduktes hervorzuheben, und kann den überraschenden Umweltvorteil aufweisen, einen potentiellen Käufer eher ein derartiges Benzin kaufen zu lassen als ein konventionelles Benzin, indem subjektiv die Reinheit des Benzins betont wird.

[0005] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird daher eine Benzinzusammensetzung geschaffen, die eine Hauptmenge an einem im wesentlichen farblosen Benzin mit einer Research-Oktananzahl von wenigstens 95, einer Motor-Oktananzahl von wenigstens 85, einer Dichte bei 15°C im Bereich von 720 bis 775 kg/m³, einem nicht über 50 mg/kg (Gewichtsteile pro Million, ppmw) liegenden Schwefelgehalt, einem Oxygenatgehalt von 0 bis 15% Volumen/Volumen, der zu einem Sauerstoffgehalt von nicht über 2,7% Gewicht/Gewicht beiträgt, einem Gehalt an Olefinen von 0 bis 18% Volumen/Volumen, einem Aromatengehalt von 15 bis 35% Volumen/Volumen, der einen Gesamtbenzolgehalt von nicht über 1,0% Volumen/Volumen ergibt, wobei der Rest des Benzins aus gesättigtem Kohlenwasserstoff besteht, umfaßt, wobei die Benzinzusammensetzung einen klaren blauen Farbton durch Einverleiben einer wirksamen Konzentration eines blauen Farbstoffes aufweist.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Benzine enthalten typisch Gemische von Kohlenwasserstoffen, die im Bereich von etwa 30°C bis etwa 230°C sieden, wobei die optimalen Bereiche und Destillationskurven entsprechend dem Klima und der Jahreszeit variieren. Die Kohlenwasserstoffe in einem Benzin, wie vorstehend definiert, können in bekannter Weise bequem aus straight run-Benzin, synthetisch hergestellten aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen, thermisch oder katalytisch gecrackten Kohlenwasserstoffen, hydrogecrackten Erdölfraktionen oder katalytisch reformiertem Kohlenwasserstoff und Gemischen von diesen abgeleitet sein. Oxygenate schließen Alkohole (wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, tert.-Butanol und Isobutanol) und Ether ein, und sind vorzugsweise Ether mit einem Gehalt an 5 oder mehr Kohlenstoffatomen pro Molekül, beispielsweise Methyl-tert.-butylether (MTBE). Die Ether mit einem Gehalt an 5 oder mehr Kohlenstoffatomen pro Molekül können in Mengen von bis zu 15% Volumen/Volumen verwendet werden, doch wenn Methanol eingesetzt wird, kann es nur in einer Menge von bis zu 3% Volumen/Volumen enthalten sein, und es können Stabilisatoren erforderlich werden. Stabilisatoren können auch für Ethanol benötigt werden, das in einer Menge von bis zu 5% Volumen/Volumen verwendet werden kann. Isopropanol kann bis zu 10% Volumen/Volumen, tert.-Butanol bis zu 7% Volumen/Volumen und Isobutanol bis zu 10% Volumen/Volumen verwendet werden.

[0007] Es hat sich gezeigt, daß Benzine gemäß vorstehender Definition im wesentlichen farblos sind, wobei eine alternative Beschreibung nahezu vollständig wasserhell wäre.

[0008] Benzinzusammensetzungen gemäß der vorstehenden Definition können verschiedentlich ein oder mehrere Additive enthalten, wie Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, aschefreie Detergentien, Enttrübungsmittel und synthetische oder mineralische Öl-trägerfluide. Beispiele für derartige geeignete Additive sind generell im US-Patent 5,855,629 beschrieben.

[0009] Additivkomponenten können gesondert dem Benzin zugesetzt werden, oder sie können mit einem oder mit mehreren Verdünnungsmitteln vermischt werden, unter Ausbildung eines Additivkonzentrats, und können zusammen zu dem Benzin zugesetzt werden. Der blaue Farbstoff kann unabhängig von anderen Additiven oder als ein Bestandteil eines derartigen Additivkonzentrats zu dem Benzin zugesetzt werden.

[0010] Der blaue Farbstoff muß in dem Benzin löslich sein. Es hat sich gezeigt, daß sehr wirksame blaue Farbstoffe einen maximalen Lichtabsorptionspeak im Bereich von 630 bis 660 nm, vorzugsweise 645 bis 655 nm aufweisen. Die Lichtabsorptionspeaks können in bequemer Weise unter Anwendung eines Lambda 25-Perkin-Elmer-UV-VIS (Handelsmarke)-Spektrometers bestimmt werden. Geeignete blaue Farbstoffe können beispielsweise DyeGuard Blue 79R von John Hogg Technical Solutions, Automate Blue 8G von Morton und Unisol Liquid Blue A von UCM sein.

[0011] Bevorzugte Benzinzusammensetzungen sind solche Zusammensetzungen, worin der blaue Farbstoff ein Farbstoff mit einem maximalen Lichtabsorptionspeak im Bereich von 630 bis 660 nm bei einer Konzentration ist, die eine blaue Farbe ergibt, die in der Intensität jener entspricht, die durch Einverleiben von DyeGuard Blue 79R mit einer Konzentration im Bereich von 3 bis 30 ppmv (Volumenteile pro Million Volumen), stärker bevorzugt 5 bis 25 ppmv und sehr zweckmäßig 5 bis 15 ppmv, erzielt wird. Es hat sich gezeigt, daß DyeGuard Blue 79R selbst sehr wirksame Resultate ergibt. Die geeignete Konzentration eines ausgewählten Farbstoffes hängt von der Intensität der gewünschten blauen Farbe ab und von der Art des wirksamen Materials und dessen Konzentration in dem gewählten Farbstoff.

[0012] DyeGuard Blue 79R wird mit einem spezifizierten Aktivmaterialgehalt von 48% Gewicht/Gewicht verkauft. Von Automate Blue 8G wird angegeben, daß es einen Aktivmaterialgehalt von etwa 40% Gewicht/Gewicht aufweist. Von Unisol Liquid Blue A wird angegeben, daß es einen Aktivmaterialgehalt von 50% Gewicht/Gewicht besitzt.

[0013] Vorzugsweise liegen die Lichtabsorptionsmaxima für Benzinzusammensetzungen der Erfindung innerhalb des Bereiches 630 bis 660 nm, stärker bevorzugt 645 bis 655 nm, im Bereich von 0,1 bis 0,5 Absorptionseinheiten, stärker bevorzugt 0,11 bis 0,48 Absorptionseinheiten, und sehr zweckmäßig 0,12 bis 0,47 Absorptionseinheiten, bestimmt unter Anwendung eines Lambda 25 Perkin-Elmer-UV-VIS-Spektrometers.

[0014] In bevorzugten Benzinzusammensetzungen der Erfindung führt der klare blaue Farbton zu einem strahlenden optischen Effekt für einen Beobachter, ähnlich jenem eines Sprühregens aus einem Wasserfall in einem Gebirgsstrom gegen einen klaren blauen sonnenlichtdurchfluteten Himmel. Dies ist für einen potentiellen Käufer sehr attraktiv und dient dazu, im Verstand die Umweltvorteile der Benzinzusammensetzungen der Erfindung hervorzuheben, die das Potential zur Verringerung der Emission von schädlichen Verunreinigungen wie Stickoxiden und Benzol im Vergleich mit konventionellem bleifreiem Benzin mit einer Research-Oktananzahl von 95 haben, wie jenem, das in den Niederlanden im Jahr 1998 im Handel erhältlich war.

[0015] Um Kraftfahrer dazu zu bewegen, umweltfreundliches Benzin in von Ottomotoren angetriebenen Fahrzeugen zu verwenden, kann eine Benzinzusammensetzung der Erfindung, wie vorstehend definiert, aus einer Tankstellen-Zapfsäule abgegeben werden, die mit einer optischen Flüssigkeitsanzeige mit einer dieser Benzinzusammensetzung entsprechenden Farbe ausgestattet ist.

[0016] Die optische Anzeige kann ein durchsichtiges Rohr oder eine durchsichtige Kammer in dem Abgabesystem der Tankstellen-Zapfsäule umfassen, sodaß ein Konsument die Benzinzusammensetzung sehen kann, während sie durch das Abgabesystem bei der Abgabe der Benzinzusammensetzung durchtritt, oder sie kann einen umschlossenen Tank umfassen, der eine Probe der Benzinzusammensetzung oder eine andere Flüssigkeit (beispielsweise Wasser, aus Feuersicherheitsgründen) mit im wesentlichen dem gleichen optischen Effekt wie die Benzinzusammensetzung enthält.

[0017] Die Erfindung wird aus den nachfolgenden erläuternden Beispielen weiter verständlich sein, in welchen Beispielen ein im wesentlichen farbloses Benzin mit Eigenschaften innerhalb der oben angeführten Bereiche im Vergleich mit einem konventionellen hochqualitativen bleifreien Benzin gemäß EN 228 : 93, wie es im April 1999 von Shell Nederland B. V. vertrieben wurde, angewendet wurde. Diese Benzine hatten die in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellten Eigenschaften.

Tabelle 1

Eigenschaft	Einheiten	im wesentlichen farbloses Benzin (SCG)	konventionelles Benzin (EN 228:93) (CG)
Research-Oktanzahl, RON (EN 25164:1993)		96,1	96
Motor-Oktanzahl, MON (EN 25163:1993)		86,9	85,1
Dichte (bei 15°C) (EN ISO 12185)	kg/m ³	741	736
Schwefelgehalt (EN ISO 14596:1998)	mg/kg	33	85
Gehalt an Kohlenwasserstoffarten - Olefine - Aromaten (ASTM D 1319:1995)	% (Vol./Vol.)	3,54 34,05	11,72 36,61
Benzolgehalt (EN 12177:1998)	% (Vol./Vol.)	0,66	1,41
Sauerstoffgehalt (EN 1601:1997)	% (Gew./Gew.)	0,88	0
Oxygenatgehalt: MTBE (EN 1601: 1997)	% (Vol./Vol.)	4,79	0

[0018] Das konventionelle Benzin, wenngleich von hoher Qualität, hatte eine merkliche gelbe Farbe.

[0019] In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde DyeGuard Blue 79R von John Hogg Technical Solutions als blauer Farbstoff verwendet, und die Lichtabsorption wurde bei 648 nm unter Anwendung eines Lambda 25 Perkin-Elmer-UV-VIS-Spektrometers bestimmt. Der blaue Farbstoff wurde homogen in Proben der Benzine bei verschiedenen Konzentrationen an Aktivmaterial dispergiert, und die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Beispiel	Benzin	Farbstoff- konzentra- tion (ppmv)	Lichtabsorption (Einheiten)	Aussehen	Bestanden/ Versagen
Vergleich A	SCG	2	0,09	keine definitive Farbe - bestenfalls Anflug von Blau	Versagen
1	SCG	5	0,12	blasses durchsichtiges Eisbergblau	Bestanden
2	SCG	10	0,20	blasses durchsichtiges Himmelblau	Bestanden
3	SCG	15	0,27	klares Himmelblau	Bestanden
4	SCG	25	0,47	klares helles Ultramarinblau	Bestanden
Vergleich B	SCG	50	0,80	düsteres, nahezu opakes Dunkelblau	Versagen
Vergleich C	CG	2	0,06	blasses Limonengrün	Versagen
Vergleich D	CG	5	0,12	blasses Algengrün	Versagen
Vergleich E	CG	10	0,20	blasses Phthalgrün	Versagen
Vergleich F	CG	15	0,25	blasses Türkis	Versagen
Vergleich G	CG	25	0,40	Türkis	Versagen
Vergleich H	CG	50	0,8	düsteres, nahezu opakes Dunkeltürkis	Versagen

[0020] Die Beispiele 1 und 2 wurden besonders bevorzugt, da sie einen optischen Eindruck vermittelten ähnlich jenem eines Sprühregens aus einem Wasserfall in einem Bergstrom gegen einen klaren blauen sonnenlichtdurchfluteten Himmel.

[0021] Es wurden Motoremissionstests ausgeführt, um die Umweltvorteile des Benzins SCG von Tabelle 1 im Vergleich mit einem Gemisch von konventionellen unverbleiten Benzin mit einer Research-Oktananzahl von 95, die in den Niederlanden im Jahre 1998 im Handel erhältlich waren (Marktbenzin, MG), aufzuzeigen.

[0022] Die Eigenschaften des MG (bestimmt wie in Tabelle 1) waren wie folgt: RON 96,0, MON 85,5, Dichte 740 kg/m³, Schwefelgehalt 95 mg/kg, Olefine 11,7% (Volumen/Volumen), Aromaten 36,3% (Volumen/Volumen), Benzolgehalt 1,78% Volumen/Volumen, Sauerstoffgehalt 0,01% Masse/Masse, Oxygenatgehalt 0,71% Volumen/Volumen. Das MG hatte ein klares gelbliches Aussehen.

[0023] Die Emissionsversuche wurden an zwei Fahrzeugen ausgeführt, und die Ergebnisse wurden ermittelt, um ein Resultat zu erhalten, das ein Hinweis auf den Gesamteffekt ist, der bei einem großmaßstäblichen Umstieg der Anwendung von derzeit üblichen Benzinzusammensetzungen auf solche der vorliegenden Erfindung möglich wäre.

[0024] Die Fahrzeuge waren (1) ein Vauxhall/Opel Vectra mit C18 XEL Ecotec 4 Zylinder Ottomotor mit einem Hubraum von 1.799 cm³, Bohrung/Hub 86 mm/81,6 mm, und einer Leistung von 115 bhp bei 5.400 UpM, und (2) ein Ford Fiesta mit DHA 2 ETEC 16 Ventil 4 Zylinder Ottomotor mit einem Hubraum von 1.250 cm³, Bohrung/Hub 71,9 mm/76,5 mm, Leistung 73,8 bhp bei 5.200 UpM. Beide Personenwagen waren mit Standard-Umwandlungskatalysatoren ausgerüstet.

[0025] Die Fahrzeuge wurden auf einem Chassisdynamometer nach dem Standard europäischer Emissionen Fahrzyklus betrieben (Direktive 91/441/EEC). Der angewandte Zyklus war ECE 15.04 und EUDC mit 11 Sekunden Leerlauf.

[0026] Verglichen mit dem MG ergab das SCG gemessene Emissionsverringerungen (Gew.-%) von 44 Gew.-% Stickoxide und 30 Gew.-% Benzol.

Patentansprüche

1. Benzinzusammensetzung, die eine Hauptmenge an einem im wesentlichen farblosen Benzin mit einer Research-Oktananzahl von wenigstens 95, einer Motor-Oktananzahl von wenigstens 85, einer Dichte bei 15°C im Bereich von 720 bis 775 kg/m³, einem nicht über 50 mg/kg (Gewichtsteile pro Million, ppmw) liegenden Schwefelgehalt, einem Oxygenatgehalt von 0 bis 15% Volumen/Volumen, der zu einem Sauerstoffgehalt von nicht über 2,7% Gewicht/Gewicht beiträgt, einem Gehalt an Olefinen von 0 bis 18% Volumen/Volumen, einem Aromatengehalt von 15 bis 35% Volumen/Volumen, der einen Gesamtbenzolgehalt von nicht über 1,0% Volumen/Volumen ergibt, wobei der Rest des Benzins aus gesättigtem Kohlenwasserstoff besteht, umfaßt, wobei die Benzinzusammensetzung einen klaren blauen Farbton durch Einverleiben einer wirksamen Konzentration eines blauen Farbstoffes aufweist.

2. Benzinzusammensetzung nach Anspruch 1, worin der blaue Farbstoff ein Farbstoff mit einem maximalen Lichtabsorptionspeak im Bereich von 630 bis 660 nm bei einer Konzentration ist, die eine blaue Farbe ergibt, die in der Intensität jener entspricht, die durch Einverleiben von DyeGuard Blue 79R mit einer Konzentration im Bereich von 3 bis 30 ppmw (Volumenteile pro Million Volumen) erzielt wird.

3. Benzinzusammensetzung nach Anspruch 2, worin der Bereich 5 bis 25 ppmw beträgt.

4. Benzinzusammensetzung nach Anspruch 3, worin der Bereich 5 bis 15 ppmv beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen