



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 400 242 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 281/92

(51) Int.Cl.⁶ : C10L 1/18

(22) Anmeldetag: 18. 2.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1995

(45) Ausgabetag: 27.11.1995

(56) Entgegenhaltungen:

DE 2112937A DE 1618842B EP 425367A EP 283294A
WD 87-1126A

(73) Patentinhaber:

DMV AKTIENGESELLSCHAFT
A-1030 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

BUCHSBAUM ALEXANDER DR.
WIEN (AT).
KOLJANDER WERNER DR.
WIEN (AT).

(54) ADDITIV FÜR UNVERBLEITE OTTOKRAFTSTOFFE, DESSEN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Ein neues Additiv für unverbleite Ottokraftstoffe enthält mindestens ein Alkalimetallsalz mindestens einer organischen (C₇-C₁₄)-Carbonsäure, vorzugsweise im Gemisch mit einem (C₃-C₁₄)-Glykolether. Zur Herstellung der Alkalimetallkomponente dieses Additive wird in dem Glykolether gearbeitet und dieser im Reaktionsprodukt belassen.

AT 400 242 B

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Additiv für unverbleite Ottokraftstoffe, das in erster Linie als Verschleißschutz und Zündkraftverstärker (ignition improver) dient und das mindestens ein Alkalimetallsalz mindestens einer organischen Carbonsäure und ein Detergens sowie gegebenenfalls einen Korrosionsschutz und einen Dohazer, gegebenenfalls als Lösung in einem Trägeröl, enthält.

Ebenso betrifft die Erfindung eine Alkalimetallkomponente für ein derartiges Additiv, betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung dieser Alkalimetallkomponente sowie zur Herstellung des gesamten Additivs und betrifft schließlich einen unverbleiten Ottokraftstoff, der dieses Additiv enthält.

Mit Einführung und Verbreitung des unverbleiten Benzins ist das Problem entstanden, daß Fahrzeuge, die mit bleihaltigem Benzin klaglos betrieben werden konnten, plötzlich dramatischen Ventilsitzverschleiß am Auspuffventil zeigten, wenn unverbleites Benzin verwendet wurde.

Als Abhilfe dafür sind Maßnahmen auf verschiedener Grundlage denkbar:

Erstens sind Änderungen am Ventilsitz durch geänderte Einsatzmetalle, Härtung der bestehenden Metalle und Panzerung der Ventilsitze vorgeschlagen worden. Diese Maßnahme ist für Neuwagen auch zur Durchführung gelangt, bei Altfahrzeugen jedoch kaum rentabel.

Zweitens können die nachteiligen Erscheinungen durch Maßnahmen bei den Schmierstoffen und Motorölen bekämpft werden.

Die dritte Möglichkeit, die auch das Aufgabengebiet der vorliegenden Erfindung darstellt, ist die Entwicklung von Kraftstoffadditiven, mit deren Hilfe die nachteiligen Effekte der unverbleiten Kraftstoffe ausgeschaltet werden sollen.

Diese Verschleißschutzadditive schützen die Ventilsitze von Ottomotoren und ermöglichen die Verwendung bleifreier Benzine auch für die Betreibung von Altfahrzeugen, bei denen eine nachträgliche Verbesserung des Ventilsitzes aus Kostengründen nicht in Betracht gezogen werden kann. Aber auch in neuen Motoren sollen sie eine Schonung derselben und eine bessere Verbrennung des Kraftstoffes ermöglichen.

Es hat sich nun im Zuge der fortschreitenden Entwicklung herausgestellt, daß die Verwendung von alkalimetallhaltigen Additiven in dieser Richtung zu guten Erfolgen führt.

Alkalimetallhaltige Additive sind schon seit langem bekannt. So beschreibt die GB-PS 785 196 (Bataafsche Petroleum Maatschappij) bereits im Jahr 1957 als damaligen Stand der Technik die Verwendung öllöslicher mehrwertiger Natriumsalze organischer Säuren als Detergensadditive für Schmieröle. Als Säuren werden hauptsächlich phosphor- und schwefelhaltige organische Säuren verwendet, die in Form von Öllösungen mit wässrigen Lösungen oder Suspensionen öllöslicher Alkaliverbindungen umgesetzt werden.

Bei einem verbesserten Verfahren zur Herstellung derartiger Salze, das zu stärkerer Basizität der erzeugten Produkte führen soll, wird ebenfalls in Gegenwart von Wasser gearbeitet und als alkalische Reaktionskomponente Kaliumcarbonat in situ hergestellt.

Sofern jemals reine Carbonsäuren eingesetzt werden, wird darauf geachtet, diese durch den Einbau langer Kohlenstoffketten so hydrophob als möglich zu gestalten.

Von der Firma Shell (GB-PS 2 177 418 bzw. EP-A1-0 207 560) werden zu diesem Zweck seit einiger Zeit Kaliumsalze von kohlenwasserstoffsubstituierter Bernsteinsäure in den Handel gebracht. Die Kohlenwasserstoffsubstituenten an dem oder den alpha-Kohlenstoffatom(en) dieser Bernsteinsäure haben eine Länge von 20 bis 200 Kohlenstoffatomen.

Die kohlenwasserstoffsubstituierten Bernsteinsäurederivate sind Gegenstand einer ausgedehnten älteren und neueren Patentliteratur. Auch die Imidderivate dieser Substanzen werden wegen ihrer Dispergierwirkung allein oder in Kombination mit anderen Additiven eingesetzt.

Unabhängig davon ist z.B. in der DE-OS 2 029 804 (Lubrizol) eine Additiv-Kombination für Kohlenwasserstoffprodukte, insbesondere für Schmiermittel, Hydrauliköle sowie Kraft- und Brennstoffe angegeben, welche Kombination auf der Basis von Metallsalzen kohlenwasserstoffsubstituierter Mono- oder Polycarbonsäuren besteht. Der Kohlenwasserstoffrest der substituierten Mono- oder Polycarbonsäuren hat eine durchschnittliche Länge von mindestens etwa 30 Kohlenstoffatomen.

Ähnlich ist auch die Offenbarung der US-PS 4 804 389 (Lubrizol), in der Treibstoffzusammensetzungen beschrieben sind, die öllösliche oder öldispergierbare Alkali- oder Erdalkalimetallsalze mehrbasischer Carbonsäuren als Zusätze enthalten. Als solche werden beispielhaft wieder die Salze kohlenwasserstoffsubstituierter Carbonsäuren, insbesondere von kohlenwasserstoffsubstituierter Bernsteinsäure, genannt. Der anionische Teil dieser Salze soll ein Molekulargewicht von 400 bis 2000 aufweisen. Die Kohlenwasserstoffsubstituenten sind als Polybuten, Polypropylen, Ethylen/Propylen-Polymere und Mischungen derselben definiert.

Ebenfalls im Namen der Firma Lubrizol ist die Anmeldung WO 87/01128 (PCT/US86/01592) hinterlegt, gemäß welcher sehr allgemein eine kohlenwasserstofflösliche Alkali- oder Erdalkalizusammensetzung mit Dispergiermitteln, Blei-Scavengern und/oder Aluminium-, Silizium-, Molybdän-, Lithium-, Calcium- oder

Magnesiumverbindungen kombiniert wird, um als Zusatz zu im wesentlichen bleifreien Treibstoffen für Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt zu werden. Hinsichtlich der Art der verwendeten Alkali- oder Erdalkaliezusammensetzung wird ausgeführt, daß es sich dabei um Salze von schwefel- oder phosphorhaltigen Säuren, Carbonsäuren oder Phenolen handelt. Konkret werden als Salze stets nur die Natriumsalze organischer Sulfonsäuren genannt, zu den Carbonsäuren selbst sind keinerlei nähere Angaben gemacht. Tatsächlich sind auch die Sulfonsäuresalze in Kombination mit Detergentien und anderen Zusätzen als Verschleißschutzadditive im Handel.

Die EP-A1-0 307 815 (BASF) betrifft Kraftstoffe, in denen geringe Mengen von Copolymeren des Maleinsäureanhydrids mit Olefinen oder Alkylvinylthern, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise mit Alkali oder Erdalkali unter Bildung der entsprechenden Salze umgesetzt sind, als Zusatz enthalten sind.

Da es seit langem bekannt ist, daß die positive Wirkung derartiger Additive auf die Alkalikomponente derselben zurückzuführen ist, wurde auch vorgeschlagen (EP-A1-0 288 296, BP), anorganische Alkalisalze, wie Borate und Karbonate als Treibstoffzusatz einzusetzen.

Auch für eine bessere Stabilisierung von Diesöl und Heizölen während der Lagerung wurde die Verwendung von öllöslichen Alkali- und Erdalkaliverbindungen vorgeschlagen. In der EP-A1 0 283 294 (Exxon) werden für diesen Zweck die verschiedensten organischen Alkali- und Erdalkalisalze erwähnt, die die Bildung von Ablagerungen und Verfärbungen in Diesel- und Heizöl während der Lagerung verhindern sollen.

Aus all diesen Literaturstellen ist ersichtlich, daß ein großer Bedarf an Additiven besteht, die die Eigenschaften der Kraftstoffe in verschiedenster Hinsicht positiv beeinflussen. Von den unterschiedlichen, bisher veröffentlichten Vorschlägen haben sich aber tatsächlich nur einige wenige durchgesetzt. Von diesen entsprechen die schwefel- und phosphorhaltigen Produkte nach heutigen Begriffen nicht mehr den Anforderungen hinsichtlich Umweltfreundlichkeit und stellen außerdem ein Gift für die 3-Weg-Katalysatoren in den modernen Kraftfahrzeugen dar. Andere Produkte sind zum Teil zu aufwendig in der Herstellung und sind daher aus wirtschaftlichen Gründen abzulehnen. Der Zusatz anorganischer Alkalisalze erwies sich nicht als zielführend.

Generell ist zu sagen, daß es sich bei allen bisher vorgeschlagenen phosphor- und schwefelfreien organischen Säuren stets um langkettige, kohlenwasserstofflösliche Substanzen handelt. Die Verwendung relativ kurzkettiger Carbonsäuren wurde bisher für den genannten Zweck noch nie erwogen, da man offenbar stets der Ansicht war, daß derartige ziemlich hydrophile Substanzen in diesem Zusammenhang ungeeignet wären.

Die Anforderungen an Additive für unverbleite Ottokraftstoffe reichen von der Vermeidung der Bildung von Ablagerungen im Motor über verbesserte Detergenswirkung und Zündkraftverstärkung bis zu Korrosionsschutz, insbesondere einem verbesserten Schutz der Ventile. Die Reinhaltewirkung im Ansaugtrakt eines Ottomotors, die Verhinderung der Bildung von Ablagerungen an den Einlaßventilen und im Brennraum sowie das Kleben der Einlaßventile bei tiefen Temperaturen erfordern besonders kritische Betrachtung. Zündkraftverstärkende Additive (ignition improvers) erhöhen auch die Zündgeschwindigkeit und bewirken ein besseres und gleichmäßigeres Verbrennen des Kraftstoffes.

Ziel der Erfindung ist es, ein preiswertes Additiv für unverbleite Ottokraftstoffe zur Verfügung zu stellen, das die Bildung von Ablagerungen im Motor verhindert, diesen vor übermäßigem Verschleiß schützt, gleichzeitig eine gute Korrosionsschutz- und Detergenswirkung besitzt und zündkraftverstärkend wirkt. Zusätzlich dazu muß auch der gesamten Palette der heute gemäß dem Stand der Technik allgemein üblichen Tests für Kraftstoffkomponenten entsprochen werden.

Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, daß ein derartiges Additiv für unverbleite Ottokraftstoffe auf der Basis mindestens eines Alkalimetallsalzes mindestens einer organischen Carbonsäure in Kombination mit einem Detergens sowie gegebenenfalls mit einem Korrosionsschutz und einem Dehazer, gegebenenfalls als Lösung in einem Trägeröl, besonders gute Eigenschaften liefert und wirtschaftlich günstig zu erzeugen ist, wenn erfindungsgemäß das Alkalimetallsalz aus dem Salz mindestens einer gesättigten, verzweigten, einwertigen (C_7-C_{14})-Carbonsäure besteht.

Bevorzugt wird als Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz eingesetzt.

Die Vorteile dieser relativ kurzkettigen, gesättigten Carbonsäuren gegenüber ungesättigten Carbonsäuren sind Stabilität gegen Oxidation und Polymerisation. Im Vergleich zu geradkettigen Carbonsäuren haben die erfindungsgemäß verwendeten verzweigten Carbonsäuren tiefere Erstarrungs-/Schmelzpunkte (unter -60°C). Diese günstigen Eigenschaften sind mit einer guten Löslichkeit ohne Gelbildung verbunden.

Diese Vorteile sind erzielbar, ohne daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Additive irgendwelche Nachteile in Kauf genommen werden müßten. Die Reinhaltewirkung in den Motoren ist ausgezeichnet. Das Auftreten von Ablagerungen ist äußerst gering. Zur Umweltverträglichkeit der erfindungsgemäßen Additive ist zu sagen, daß die biologische Abbaubarkeit der Wirkstoffkomponente als ausgesprochen gut zu

bezeichnen ist.

Somit wurde erstmals die Verwendung relativ hydrophiler Verbindungen als Alkalimetallkomponente von Additiven für Motorkraftstoffe erfolgreich vorgeschlagen.

Die genannten Vorteile des neuen Kraftstoff-Additivs kommen vor allem dann zum Tragen, wenn der Carbonsäureanteil aus mindestens einer gesättigten, verzweigten (C_{7-12})-Carbonsäure, vorzugsweise einer (C_{8-10})-Carbonsäure, besteht.

Es hat sich gezeigt, daß sowohl die Salze niedrigerer Carbonsäuren als auch solche höherer Carbonsäuren als jene des Bereichs mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen weniger vorteilhaft als die erfindungsgemäß eingesetzten Salze sind.

Als besonders günstig zu verwendende Säuren werden die Isooctan-, Isononan- und Isodecansäure genannt. Diese Säuren sind relativ preiswert im Handel erhältlich, sie sind unter Normalbedingungen flüssig und leicht handhabbar.

Die Verarbeitbarkeit und die Viskositätseigenschaften des erfindungsgemäßen Additivs werden günstig beeinflusst, wenn ein Lösungsmittel darin enthalten ist, das aus praktischen Gründen vorzugsweise aus der Herstellung des Carbonsäuresalzes bzw. -salzgemisches stammt. Als solches wird günstigerweise ein Glykolether mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen verwendet.

Butylglykol, unter welcher Bezeichnung in der Technik der n-Butylether des Ethylenglykols verstanden wird, ist ein vorteilhaftes Produkt aus dieser Substanzgruppe. Es hat einen hohen Flammpunkt, sein Schmelzpunkt liegt bei -75°C , sein Siedepunkt bei 171°C .

Der Glykolether, insbesondere das Butylglykol, wirkt als Lösungsvermittler für die Alkaliseifen bei der Herstellung und Verarbeitung der Additivkomponenten und als Lösungsmittel für Teere und Harze im Motor, wodurch er das im Additiv ebenfalls vorliegende Detergens unterstützt. Er löst die Harze an, die dann vom Detergens abgetragen werden. Geringe Wassermengen, die aus dem Herstellungsverfahren der Alkaliseifen stammen und bei der Weiterverarbeitung derselben, auf welchem Wege immer, vor allem aber durch Kondensation, in das Additiv gelangen, werden von dem Glykolether aufgenommen und ihre nachteiligen Wirkungen inhibiert.

Der Anteil des Glykolethers in dem fertigen Additiv beträgt vorzugsweise mindestens 5 Masse-%, insbesondere etwa 10 Masse-%. Eine Menge von 5 Masse-% bis 25 Masse-%, vorzugsweise von 10 Masse-% bis 15 Masse-%, Glykolether in dem Additiv ist in der Regel am günstigsten.

Der Zusatz von Detergentien zu Kraftstoff-Additiven zur Verbesserung der Reinigungswirkung ist allgemein üblich. Meistens handelt es sich dabei um Polybutensuccinimide, Polybutenamine oder Polyethoramine. Diese Additive werden von einigen Additivlieferanten angeboten, die über die chemische Zusammensetzung ihrer Detergentien nur wenig veröffentlichen. Rezeptur und Molekulargewichtsverteilung derselben sind daher praktisch unbekannt.

Ein weiterer Teil aller modernen Additiv-Pakete sind die sogenannten "Trägeröle". Diese bestehen entweder aus Mineralölfraktionen oder sie stellen synthetische Produkte, wie z.B. Poly-alpha-Olefin, dar. Für diese Substanzen gilt hinsichtlich der Bekanntheit ihrer Zusammensetzung ähnliches wie für die Detergentien.

Der Einsatz von an sich bekannten Dehazer-Substanzen verringert die Auswirkungen einer eventuellen Wasserkontamination. Der Kraftstoff bleibt hell und klar, die Phasengrenzfläche ist scharf und es lagern sich keine Feststoffe ab. Durch die Wirkung des Glykoletherzusatzes vermindert sich in der Regel die notwendige Menge an Dehazer-Substanzen.

Erforderlichenfalls kann das gesamte Additiv-Paket zur leichteren Verarbeitbarkeit, Löslichkeit in Benzin und geringeren Viskosität bei tiefen Temperaturen mit Kerosen, das gegebenenfalls auch aromatische Komponenten enthalten kann, verdünnt werden. Mit Hilfe dieses Verdünners können Viskositätsgrenzen von etwa 800 cP bei -20°C erreicht werden, die sich für europäische Verhältnisse als günstig erwiesen haben.

Ein Kraftstoff für Ottomotoren, der ein erfindungsgemäßes Additiv enthält, entspricht den an ihn gestellten Anforderungen, wenn er 0,01 Milligrammäquivalent bis 2,5 Milligrammäquivalent Alkalimetall pro kg Kraftstoff enthält. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen 0,02 mg und 1,0 mg, insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 mg Alkalimetall pro kg Kraftstoff.

Für das bevorzugt verwendete Kalium heißt das, daß ein Kaliumgehalt von 0,5 mg - 100 mg pro kg Kraftstoff verwendet wird. Bevorzugt sind die Bereiche 1 mg bis 30 mg, insbesondere 5 mg bis 10 mg Kalium pro kg Kraftstoff.

In der Fachwelt werden die notwendigen Alkalimengen der Additive stark diskutiert. In manchen Fällen werden 1 bis 2 mg Kalium pro kg Kraftstoff als wirksam angesehen, sodaß in gewissen Kraftstoffen auch durchaus sehr geringe Mengen des erfindungsgemäßen Additivs genügen können.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß eine bevorzugte Alkalimetallkomponente für das genannte Additiv-Paket zur Verfügung gestellt wird. Diese besteht erfindungsgemäß aus der Lösung

mindestens eines Alkalimetallsalzes mindestens einer gesättigten, verzweigten, einwertigen (C_7-C_{14})-Carbonsäure in einem (C_3-C_{14})-Glykolether. Bevorzugt ist das Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz, das insbesondere in einer Menge von 6,5 Masse-% bis 8,5 Masse-% in der Komponente enthalten ist. Vorzugsweise beträgt die Kaliummenge 7 Masse-% bis 7,5 Masse-%. Dieser relativ hohe Prozentsatz unterscheidet die erfindungsgemäße Alkalimetallkomponente von den Produkten des Standes der Technik, bei denen in der Regel nur etwa 1 Masse-% Alkalimetall enthalten ist. Wie erwähnt, ist das Alkalimetall der wesentliche Bestandteil derartiger Additive, weshalb ein höherer Gehalt desselben stets von Vorteil ist und sich dadurch die Menge des zuzusetzenden Additivs entsprechend herabsetzt.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Alkalimetallkomponente in einem Additiv für unverbleite Ottokraftstoffe kann die Detergentskonzentration bei ausreichender Reinhaltung des Einlaßsystems relativ niedrig gehalten werden. In der Regel werden Alkalimetallkomponente und Detergenskomponente im Verhältnis 1:3 bis 1:5, vorzugsweise 1:4, gemischt.

Die Erfindung stellt weiters ein Verfahren zur Herstellung dieser Alkalimetallkomponente bzw. zur Herstellung des gesamten Additivs zur Verfügung.

Erfindungsgemäß ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen wasserfreies Alkalimetallhydroxid in einer Lösung der gesättigten, verzweigten, einwertigen (C_7-C_{14})-Carbonsäure in mindestens einem (C_3-C_{14})-Glykolether suspendiert und bis zum Verschwinden des Feststoffes unter Rühren erwärmt wird.

Mit besonderem Vorteil wird die Reaktion in einem (C_3-C_7)-Glykolether, insbesondere in Butylglykol, durchgeführt, der dann als Lösungsmittel in der erfindungsgemäßen Alkalimetallkomponente belassen wird.

Dieses erfindungsgemäße Verfahren ist einfach, technisch leicht durchführbar und stellt eine besonders elegante Methode zur Herstellung einer Alkalimetallkomponente für ein Verschleißschutzadditiv auf Alkalimetallbasis dar, da das Lösungsmittel aus der Herstellung des Carbonsäuresalzes nicht nur nicht abgetrennt werden muß, sondern sogar im erhaltenen Produkt vorteilhafte Wirkungen erzielt.

Das gepulverte, technisch reine Alkalihydroxid wird der im Glykolether gelösten Säure zugesetzt und die Reaktionsmasse auf eine Temperatur von etwa 60 - 80 °C erwärmt. Das entstehende Reaktionswasser kann in der Masse verbleiben und stört nicht, es wird durch das Glykol aufgenommen und in Lösung gehalten. Die Anwesenheit von geringen Wassermengen im fertigen Additiv hat sich keineswegs als Nachteil herausgestellt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es in überraschender und erfreulicher Weise möglich, den genannten, relativ hohen Alkalimetallgehalt im gewünschten Produkt zu erreichen. Somit sind durch Einsatz relativ geringer Additivmengen relativ große Wirkungen zu erzielen.

Das Korngröße des Alkalimetallhydroxids beeinflusst erwartungsgemäß die Reaktionsgeschwindigkeit. In der Regel wird das Alkalimetallhydroxid in gepulverter, gekörnter oder granulierter Form, vorzugsweise mit einer Korngröße von 10 µm bis 100 µm, eingesetzt.

Wenn das Carbonsäuresalz, wie dies bevorzugt ist, direkt aus dem Herstellungsverfahren im Gemisch mit dem Glykolether als Alkalimetallkomponente für das Verschleißschutzadditiv verwendet wird, so beträgt der Masseanteil der Carbonsäuresalze in der Regel etwa höchstens 60 %, vorzugsweise etwa 40 % bis 50 %, der Rest besteht aus Lösungsmittel.

Das Detergens wird allgemein als Lösung in dem Trägeröl eingesetzt, sodaß bei Mischung der Salze mit dem Detergens die Bestandteile Lösungsmittel und Trägeröl berücksichtigt werden müssen. Als einfache Regel kann gelten, daß 1 Gewichtsteil Alkalimetallkomponente mit etwa 4 Gewichtsteilen des gegebenenfalls mit Trägeröl versetzten Detergens vermischt wird.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines kompletten Verschleißschutzadditivs zur Verfügung, bei dem die nach obigem Verfahren hergestellte Alkalimetallkomponente mit einem Detergens sowie gegebenenfalls mit einem Korrosionsschutz und einem Deterger, vorzugsweise in einem Trägeröl, in einem solchen Verhältnis gemischt wird, daß das hergestellte Additiv 0,5 Masse-% bis 1,5 Masse-% Alkalimetall enthält.

Wie eingangs bereits erwähnt, stellt die Erfindung auch einen unverbleiten Ottokraftstoff zur Verfügung, der ein erfindungsgemäßes Additiv in einer solchen Menge enthält, daß pro kg Kraftstoff 0,01 Milligramm-atom bis 2,5 Milligramm-atom, vorzugsweise 0,02 Milligramm-atom bis 1,0 Milligramm-atom, insbesondere 0,1 Milligramm-atom bis 0,25 Milligramm-atom Alkalimetall vorliegen.

Wenn das Alkalimetall Kalium ist, so enthält der Kraftstoff 0,5 mg bis 100 mg, vorzugsweise 1 mg bis 30 mg, insbesondere 5 mg bis 10 mg, Kalium pro kg.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, aus welchen die Vorteile und die allgemeine Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Alkalimetallkomponente sowie der damit hergestellten Additive und die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung derselben hervorgehen.

AT 400 242 B

Herstellung einer Kaliseife

Die am häufigsten verwendeten Carbonsäuren sind Isooctan-, Isononan- und Isodecansäure:

| | |
|------------------------|------------------------|
| Isooctansäure: MG: | 144 |
| Kp.: | 226 - 237 °C/1013 mbar |
| d: | 0,913 - 0,917 |
| Fp.: | <-60 °C |
| V ₂₀ : | 7,5 mbar.s |
| Löslichkeit in Wasser: | 0,4 %M bei 20 °C |

| | |
|------------------------|--------------------|
| Isononansäure: MG: | 158 |
| Kp.: | 233 - °C/1013 mbar |
| d: | 0,897 - 0, |
| Fp.: | <-60 °C |
| V ₂₀ : | 11,7 mbar.s |
| Löslichkeit in Wasser: | 0,3 %M bei 20 °C |

| | |
|------------------------|------------------------|
| Isodecansäure: MG: | 172 |
| Kp.: | 252 - 272 °C/1013 mbar |
| d: | 0,904 - 0,907 |
| Fp.: | -60 °C |
| V ₂₀ : | 10 mbar.s |
| Löslichkeit in Wasser: | 0,1 %M bei 20 °C |

Für Isodecansäure erwies sich folgende Rezeptur als günstig:

34,5 Gew.-Teile Isodecansäure

11,0 Gew.-Teile techn. reines Kaliumhydroxid (82 %)

54,5 Gew.-Teile Butylglykol

Die Suspension des Kaliumhydroxids in der Mischung von Isodecansäure und Butylglykol wird erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C bis 80 °C springt die Reaktion an und kann problemlos weitergeführt werden. Somit konnte entgegen den bisherigen Erfahrungen erfolgreich in einem wasserfreien System gearbeitet werden.

Im Reaktionsprodukt lag der Kaliumgehalt bei 7,2 % M. Das Reaktionsprodukt wurde direkt ohne weitere Bearbeitung mit dem Detergens gemischt und als Additiv zu unverbleiten Ottokraftstoffen zugesetzt. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß das Detergens in der Regel als Lösung in einem Trägeröl zur Verfügung steht, weshalb man in diesem Fall besser von einer Detergenskomponente als von einem Detergens selbst spricht.

Das Mischungsverhältnis von Alkalikomponente zu Detergenskomponente liegt vorzugsweise bei 1:4, d.h. 140 g Alkalikomponente werden mit 560 g Detergens gemischt, um 700 g des fertigen Additivs zu ergeben. Diese Menge wird vorzugsweise zu 1000 kg unverbleitem Ottokraftstoff zugesetzt, sodaß 1 kg Kraftstoff etwa 140 mg Alkalikomponente enthält, was in diesem Fall einem Gehalt von etwa 10 mg Kalium pro kg Benzin entspricht.

Eine entsprechende Rezeptur für Isooctansäure lautet:

30,7 Gew.-Teile Isooctansäure

11,6 Gew.-Teile technisch reines Kaliumhydroxid

57,7 Gew.-Teile Butylglykol

Die nach obigen Angaben umgesetzten Ausgangssubstanzen ergeben eine Alkalimetallkomponente für ein Verschleißschutzadditiv, die 8,1 % M Kalium enthält. Diese Alkalimetallkomponente wird wieder im Verhältnis 1 : 4 mit der Detergenskomponente gemischt. Z.B. werden etwa 130 g der oben erhaltenen Alkalimetallkomponente mit etwa 520 g Detergenskomponente gemischt und liefern ein Additiv, das als Zusatz zu 1000 kg unverbleitem Ottokraftstoff diesem einen Kaliumgehalt von etwa 10 mg pro kg verleiht.

Anwendungsbeispiele

Um den positiven Einfluß des erfindungsgemäßen Kraftstoffes auf den Verschleiß von nicht besonders gehärteten Auslaßventilen in Ottomotoren zu zeigen, wird am Motorprüfstand ein Vergleichstest über 50 h durchgeführt. Ein Versuchsmotor einer am Markt häufig vertretenen Type mit Grauguß-Zylinderkopf ohne speziell gehärtete Auslaßventilsitze wird 50 h lang mit hoher Belastung und hoher Drehzahl betrieben, wobei einmal unverbleiter, handelsüblicher Kraftstoff ohne und einmal mit dem erfindungsgemäßen Zusatz in der oben angegebenen Menge verwendet wird.

Nach Abschluß der Tests weisen die Ventile der mit bleifreiem Kraftstoff ohne Zusatz betriebenen Motoren eine Einsenkung auf, die infolge regelmäßiger Ventilspielnachstellung ein Mehrfaches des vom Hersteller vorgeschriebenen Ventilspieles beträgt. Beim Betrieb mit unverbleitem Kraftstoff, der den erfindungsgemäßen Zusatz in der genannten Dosierung enthält, kann hingegen nur eine geringfügige Einsenkung, die einen Bruchteil des vorgeschriebenen Ventilspieles beträgt, gemessen werden.

15 Anwendungsbeispiel 2

Um zu zeigen, daß unverbleiter Kraftstoff mit dem erfindungsgemäßen Zusatz auch im Langzeitbetrieb die Wirksamkeit eines modernen Abgasreinigungssystems beim Ottomotor (L-Sonde; 3-Weg-Katalysator) nicht negativ beeinflußt, wurde ein Fahrzeugdauerstest mit Fahrzeugen gleichen Typs über 80.000 km durchgeführt. Dabei wurde ein Fahrzeug mit handelsüblichem, unverbleitem Benzin ohne und eines mit dem erfindungsgemäßen Zusatz in der in Anwendungsbeispiel 1 erprobten Dosierung im kontrollierten Straßenbetrieb gefahren. Die Wirksamkeit des Abgasreinigungssystems und die Vergleichbarkeit der Emissionen beider Fahrzeuge wurde zu Testbeginn entsprechend den österreichischen Vorschriften zur Abgastypisierung überprüft.

Nach Beendigung des Fahrtests werden mit dem Fahrzeug, das mit unverbleitem Benzin plus dem erfindungsgemäßen Zusatz in der genannten Dosierung betrieben worden war, geringfügig bessere Emissionswerte als bei dem Fahrzeug, das ohne den Zusatz gefahren worden war, gemessen. Die in den Typisierungsvorschriften genannten Abgasgrenzwerte für CO₂, HC und NO_x werden deutlich unterschritten. Die Unterschiede zwischen den Meßergebnissen der beiden Fahrzeuge liegen jedoch im Streubereich dieser Meßmethode.

Patentansprüche

1. Additiv für unverbleite Ottokraftstoffe, das insbesondere als Verschleißschutz und Zündkraftverstärker dient und mindestens ein Alkalimetallsalz mindestens einer organischen Carbonsäure und ein Detergens sowie gegebenenfalls einen Korrosionsschutz und einen Dehazer, gegebenenfalls als Lösung in einem Trägeröl, enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallsalz aus dem Salz mindestens einer gesättigten, verzweigten, einwertigen (C₇-C₁₄)-Carbonsäure besteht.
2. Additiv nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz ist.
3. Additiv nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallsalz aus dem Salz mindestens einer gesättigten, verzweigten, einwertigen (C₇-C₁₄)-Carbonsäure, vorzugsweise einer (C₈-C₁₀)-Carbonsäure, besteht.
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallsalz aus dem Salz mindestens einer der Säuren Isooctan-, Isononan- und Isodecansäure besteht.
5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen (C₃-C₁₄)-Glykolether, vorzugsweise einen (C₅-C₇)-Glykolether, insbesondere n-Butylglykol, in einer Menge von mindestens 5 Masse-%, vorzugsweise mindestens 10 Masse-%, insbesondere von etwa 25 Masse-%, enthält.
6. Unverbleiter Ottokraftstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß er ein Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in einer solchen Menge enthält, daß pro kg Kraftstoff 0,01 Milligrammatom bis 2,5 Milligrammatom, vorzugsweise 0,02 Milligrammatom bis 1,0 Milligrammatom, insbesondere 0,1 Milligrammatom bis 0,25 Milligrammatom Alkalimetall vorliegen.

AT 400 242 B

7. Unverbleiter Ottokraftstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß er 0,5 mg bis 100 mg, vorzugsweise 1 mg bis 30 mg, insbesondere 5 mg bis 10 mg, Kalium pro kg Kraftstoff enthält.
8. Alkalimetallkomponente zur Herstellung eines Additive nach Anspruche 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus der Lösung mindestens eines Alkalimetallsalzes mindestens einer gesättigten, verzweigten, einwertigen (C₇-C₁₄)-Carbonsäure in einem (C₃-C₁₄)-Glykolether besteht.
9. Alkalimetallkomponente nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz ist.
10. Alkalimetallkomponente nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,5 Masse-% bis 3,5 Masse-%, vorzugsweise 1 Masse-% bis 2,5 Masse-%, Kalium enthält.
11. Alkalimetallkomponente nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallsalz das Salz mindestens einer gesättigten, verzweigten, einwertigen (C₇-C₁₄)-Carbonsäure, vorzugsweise einer (C₈-C₁₀)-Carbonsäure, ist.
12. Alkalimetallkomponente nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallsalz das Salz mindestens einer der Säuren Isooctan-, Isononan- und Isodecansäure ist.
13. Alkalimetallkomponente nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen (C₃-7)-Glykolether, insbesondere n-Butylglykol, enthält.
14. Alkalimetallkomponente nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie den Glykolether in einer Menge von mindestens 40 Masse-%, vorzugsweise in einer Menge von 50 Masse-% bis 60 Masse-%, enthält.
15. Verfahren zur Herstellung der Alkalimetallkomponente nach einem der Ansprüche 8 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß im wesentlichen wasserfreies Alkalimetallhydroxid in einer Lösung der gesättigten, verzweigten, einwertigen (C₇-C₁₄)-Carbonsäure in mindestens einem (C₃-C₁₄)-Glykolether suspendiert und bis zum Verschwinden des Feststoffes unter Rühren erwärmt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine gesättigte, verzweigte, einwertige (C₇-C₁₂)-Carbonsäure, vorzugsweise mindestens eine (C₈-C₁₀)-Carbonsäure, eingesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine der Säuren Isooctan-, Isononan- und Isodecansäure eingesetzt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion in mindestens einem (C₃-C₇)-Glykolether, vorzugsweise in n-Butylglykol, vorgenommen wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß technisch reines Alkalimetallhydroxid verwendet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallhydroxid in gepulverter, gekörnter oder granulierter Form, vorzugsweise mit einer Korngröße von 10 µm bis 100 µm, eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkalimetallhydroxid Kaliumhydroxid eingesetzt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Glykolethers im Reaktionsgemisch mindestens 40 Masse-%, vorzugsweise 50 Masse-% bis 60 Masse-% beträgt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß etwa äquimolare Anteile Alkalimetallhydroxid und Carbonsäure eingesetzt werden.

AT 400 242 B

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des verwendeten Glykolethers, vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 °C bis 180 °C vorgenommen wird.

5 25. Verfahren zur Herstellung eines Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Alkalimetallkomponente nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24 hergestellt und mit einem Detergens sowie gegebenenfalls mit einem Korrosionsschutz und einem Dehazer, vorzugsweise in einem Trägeröl, in einem solchen Verhältnis gemischt wird, daß das hergestellte Additiv 0,5 Masse-% bis 1,5 Masse-% Alkalimetall enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55