

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 82109266.5

⑤① Int. Cl.³: **C 10 L 1/02**

②② Anmeldetag: 07.10.82

③③ Priorität: 10.10.81 DE 3140382

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.04.83
Patentblatt 83/16

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

⑦① Anmelder: **VEBA OEL AG,**
Postfach 45 Pawikerstrasse 30,
D-4660 Gelsenkirchen-Buer (DE)

⑦② Erfinder: **Bruderreck, Hartmut, Dr.,**
Bärenkampstrasse 55, D-4660 Gelsenkirchen-Buer (DE)
Erfinder: **Deininger, Günter, Dr.,** Haddings Berg 56,
D-4270 Dorsten (DE)
Erfinder: **Gottlieb, Klaus, Dr.,** Alte Strasse 59,
D-5804 Herdecke-Ende (DE)
Erfinder: **Haselhorst, Manfred, Dr.,** Hardtstrasse 199,
D-4270 Dorsten (DE)
Erfinder: **Preuss, August-Wilhelm, Dr.,** Riedweg 22,
D-4270 Dorsten (DE)
Erfinder: **Wehmeier, Friedel-Heinrich, Dr.,**
August-Schmidt-Strasse 6, D-4390 Gladbeck (DE)

⑦④ Vertreter: **Krug, Joachim, Dr.,** Möllerstrasse 58,
D-4390 Gladbeck (DE)

⑤④ **Dieseldienststoff.**

⑤⑦ Dieseldienststoff enthält einen oder mehrere Äther der allgemeinen Formel $R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$, wobei R_1 und R_2 jeweils aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, R_2 auch Wasserstoff bedeutet. Der Zusatz beträgt insbesondere 2-50 Vol.-%, vorzugsweise 5-25 Vol.-% zweier oder mehrerer folgender Äther: Methyl-tert.-butyläther, Methyl-tert.-amyläther, Isopropyl-tert.-butyläther, sec.-Butyl-tert.-Butyläther, Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther und Methyl-tert.-2-methylpentyläther. Der Dieseldienststoff kann zusätzlich 2-40 Vol.-%, vorzugsweise 5-25 Vol.-% an Alkoholen mit 1-4 Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten.

EP 0 077 027 A2

Dieselkraftstoff

Zur Verminderung der Rauch- bzw. Rußbildung in Dieselmotoren ist es bekannt, dem Dieselkraftstoff Äther, insbesondere in Mischung mit Salzen organischer Säuren von Metallen der II. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere des Bariums zuzusetzen. Als Äther werden vor allem Mono- und Di-Alkyläther von Glykolen, insbesondere Mono- und Dimethyläther von Äthylenglykol vorgeschlagen. Diese Zusätze haben den Nachteil, daß ihre Herstellung sehr aufwendig und ihre Wirkungsweise als rußminderndes und abgasrezudierendes Additiv nur gering ist. Zudem ist die Belastung der Umwelt durch die Emission von Cadmium, Barium, Strontium zu befürchten.

Weiterhin ist es bekannt, Dieselmotoren mit Mischungen von Alkoholen und Äthern zu betreiben. Als Alkohole werden Methanol, Äthanol, n-Propanol und n-Butanol vorgeschlagen; bevorzugt werden Mischungen von Dimethyläther und Methanol. Bei diesen Gemischen hat es sich als notwendig erwiesen, die beiden Bestandteile dem Zylinder getrennt zuzuführen, z. B. über die Ansaugluft und durch die üblichen Einspritzpumpen. Zudem ist der Heizwert bezogen auf die Grundkomponente Dieselkraftstoff um mehr als die Hälfte geringer und die solchen Mischungen eigene Cetanzahl als Maß für die Zündwilligkeit stark vermindert, wenn nicht unzureichend für den runden Lauf eines handelsüblichen Dieselmotors.

Die vorliegende Erfindung vermeidet die Schwierigkeiten und Nachteile der bekannten, Äther enthaltenden Dieselkraftstoffe und zeichnet sich durch ein gegenüber üblichen Dieselkraftstoffen verbessertes Verbrennungsverhalten und damit eine erhöhte Nutzleistung und einen verringerten Schadstoffausstoß der damit betriebenen Motore aus.

Erreicht werden diese und weitere, sich aus der folgenden Beschreibung ergebende Vorteile erfindungsgemäß durch den Zusatz eines oder mehrerer Äther der allgemeinen Formel $R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$ zum Dieselmkraftstoff, wobei R_1 und R_2 jeweils einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl- oder 2-Butylrest, R_2 auch Wasserstoff bedeuten. R_1 und R_2 können gleich oder verschieden sein. Besonders brauchbar sind Methyl-tert.-butyläther (2-Methoxy-2-methylpropan), Methyl-tert.-amyläther (2-Methoxy-2-methylbutan), Isopropyl-tert.-butyläther (2-(2'-Propoxy)-2-methylpropan), sec.-Butyl-tert.-butyläther (2-(2'-Butoxy)-2-methylpropan), Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther (2-Methoxy-2,3-dimethylbutan) und Methyl-tert.-2-methylpentyläther (2-Methoxy-2-methylpentan). Bevorzugt werden Äthergemische, die bis zu 90 Vol.% eines der genannten Äther enthalten. Insbesondere beträgt der Gehalt des Zusatzes an Methyl-tert.-butyläther 5 - 50 Vol.%, an Methyl-tert.-amyläther 5 - 50 Vol.%, an Isopropyl-tert.-butyläther 5 - 50 Vol.%, an sec.-Butyl-tert.-butyläther 5 - 50 Vol.%, an Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther 5 - 50 Vol.% und an Methyl-tert.-2-methylpentyläther 5 - 50 Vol.%.

Es ist zwar bekannt, vorstehend genannte Äther, insbesondere Methyl-tert.-butyläther Vergaserkraftstoffen zuzusetzen. Hieraus konnte jedoch nicht auf die Eignung der Äther als Zusatzstoffe für Dieselmkraftstoffe geschlossen werden. Zum einen ist die Klopfestigkeit des Kraftstoffes bei Dieselmotoren nicht wesentlich; zum anderen ist ein bestimmtes Selbstzündungsvermögen und eine gewisse Verdampfungsgeschwindigkeit bei guten Lösungseigenschaften für Dieselmkraftstoff notwendig.

Die günstigen Wirkungen treten bereits bei relativ geringen Zusatzmengen von 2, vorzugsweise 5 Vol.% des Äthergemisches zu Dieselmkraftstoff auf. Die erfindungsgemäß dem Dieselmkraftstoff zuzufügenden Äther können durch einfache Verfahren aus den bei der Erdölgewinnung und -verarbeitung anfallenden,

unter Normalbedingungen gasförmigen oder leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen hergestellt und in großen Mengen zur Verfügung gestellt werden. Es ist daher durchaus möglich, Dieselkraftstoff mit den erfindungsgemäßen Zusätzen herzustellen, der bis zu 40, vorzugsweise bis zu 25 Vol.-% aus dem Äthergemisch besteht.

Üblicher Dieselkraftstoff enthält Cycloparaffine und mehrkernige Aromaten, die bei der Verbrennung zur Bildung von Rußpartikeln neigen. Die Einhaltung einer vorgeschriebenen Rauchbildungszahl (Rußzahl, Smoke-unit) erfordert gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis Kraftstoff/Luft einen Luftüberschuß und vermindert damit die maximal freisetzbare Energie pro verbrauchter Masse Dieselkraftstoff. Durch den erfindungsgemäßen Ätherzusatz wird die Rußbildungszahl stark erniedrigt, wodurch die Herabsetzung des Luftüberschusses möglich ist. Dies führt zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades und damit der Nutzleistung des Motors durch höheren Mitteldruck. Zugleich wird die absolute Abgasmenge verringert und der Schadstoffausstoß, insbesondere die NO_x -Emission reduziert. Außerdem zeichnet sich der in verringerter Konzentration emittierte Ruß dadurch aus, daß die extrahierbaren karzinogenen Anteile polyzyklischer Aromaten ganz wesentlich vermindert sind.

Da die als Zusatzstoffe eingesetzten Äther praktisch schwefelfrei sind, verringert sich der absolute Schwefelgehalt im Dieselkraftstoff. Die geringere Rauchneigung und der kleinere SO_2 -Gehalt bewirken eine geringere Motorölschmutzung und damit eine längere Standzeit des Motoröls.

Die erfindungsgemäß dem Dieselkraftstoff zugesetzten Äthergemische können weiterhin als Lösungsvermittler für Alkohole, insbesondere Methanol und Äthanol dienen. Sie ermöglichen es, Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Methanol,

Äthanol, Isopropanol, Butanol, sec.-Butanol und tert.-
Butanol einzeln oder in Mischung, sogar mit geringen Wasser-
gehalten, dem Dieselkraftstoff zuzusetzen, wobei die Alkohol-
gehalte des Kraftstoffes 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25
5 Vol.-% betragen. Hierdurch lassen sich z. B. aus Biomasse
gewonnene Alkohole in größeren Mengen als Dieselölzusätze
nutzen.

Beim Zusatz von Alkoholen neben den erfindungsgemäßen Äthern
10 ist darauf zu achten, daß der Gehalt des Kraftstoffes an
Kohlenwasserstoffen mindestens 40, vorzugsweise mehr als
50 Vol.-% beträgt.

Es ist zwar bekannt, Dieselkraftstoffen Alkohole unter Ver-
15 wendung von Lösungsvermittlern zuzumischen. Die bisher hier-
für vorgeschlagenen Lösungsvermittler werden jedoch durch
ein aufwendiges Verfahren hergestellt und sind daher nicht
ohne weiteres in den benötigten größeren Mengen verfügbar.
Auch fehlt den bisher als Lösungsvermittler in Betracht ge-
25 zogenen Substanzen die Eigenschaft, das Verbrennungsverhalten
von Dieselkraftstoffen günstig zu beeinflussen, wie dies bei
den erfindungsgemäßen Äthern der Fall ist.

25

Beispiele

Als Mischungskomponente für die Herstellung der erfindungs-
30 gemäßen Kraftstoffe und als Basis für die Vergleichsversuche
wurde ein handelsüblicher Dieselkraftstoff mit den in Tabelle
1 aufgeführten Eigenschaften verwendet.

Tabelle 1

Dichte	0,830 g/ml
Flammpunkt	80 °C
Viskosität	4,46 mm ² /s
Schwefel	0,23 Gew.%
Heizwert	42,9 MJ/kg
Siedebeginn - Siedeende	199 °C - 353 °C
Destillationsrückstand	1,5 Vol.%
Cetanzahl	56,5

Aus der Grundkomponente und Äther- bzw. Alkoholzusätzen wurden durch Mischung die in Tabelle 2 aufgeführten acht erfindungsge-
mäßigen Dieselkraftstoffe hergestellt, die die dort angegebenen
Eigenschaften aufweisen.

Tabelle 2

Bsp.	Kraftstoffzusammensetzung Vol.%	Dichte g/ml	Schwefel Gew.%	Viskosität mm ² /sec.	Heizwert H _u MJ/kg	Cetanzahl
1	50 DK + 50 B ₁	0,793	0,12	1,53	39,87	40*
2	43 DK + 32 B ₁ + 29 M	0,798	0,10	1,69	35,24	-
3	50 DK + 25 B ₁ + 25 E	0,804	0,12	2,05	37,19	45*
4	90 DK + 10 B ₁	0,821	0,21	3,43	42,46	49,5
5	78,5 DK + 16,5 B ₁ + 5 M	0,815	0,18	2,70	40,91	41,0
6	81 DK + 14 B ₁ + 5 E	0,817	0,19	2,94	41,11	42,0
7	50 DK + 50 B ₂	0,778	0,11	1,78	40,43	45*
8	90 DK + 10 B ₂	0,822	0,21	3,50	42,38	49,5

Hierbei bedeuten:

DK: Grundkomponente gemäß Tabelle 1,

B₁: Gemisch aus 90 Vol.% Methyl-tert.-butyläther, Isopropyl-tert.-
butyläther, sec.-Butyl-tert.-butyläther (im Volumen-Verhältnis

1 : 1 : 1) und 10 Vol.% Methanol, Isopropanol, sec.-
Butanol (im Volumen-Verhältnis 1 : 1 : 1),

B₂: sec.-Butyl-tert.-butyläther,

M: Methanol,

5 E: Ethanol

* Bei der Bestimmung der Cetanzahl wurde den Kraftstoffen
gemäß Beispiel 1, 3 und 7 als Zündbeschleuniger 0,5,
3,5 bzw. 2,0 Gew.% (bezogen auf den Kraftstoff) Di-sec.-
butyl-para-phenyldiamin zugesetzt.

10

Die Vergleichsversuche der erfindungsgemäßen Dieselkraft-
stoffe mit handelsüblichem Kraftstoff wurden mit handelsüb-
lichen Dieselmotoren (Daimler Benz Typ 240 D und VW Typ
Golf D) vorgenommen. Zur Vergleichbarkeit der Meßergebnisse
15 wurde die Leistung bei festen Drehzahlen (4400 bzw. 4800
min⁻¹) bei Verwendung der verschiedenen Mischungen so einge-
stellt, daß die mit dem Grund-Dieselmotorkraftstoff erzielte
Leistung erreicht wurde.

20 Die Bosch-Zahl (BZ) als Maß der Abgasschwärze und der spe-
zifische Energieverbrauch wurden mit einem Daimler-Benz-Mo-
tor Typ 240 D bei 4400 min⁻¹ und einer Leistung von 47,3 kW
bestimmt. In Tabelle 3 sind Bosch-Zahl und spezifischer
Energieverbrauch des Grund-Dieselmotorkraftstoffes (0) und der
25 Mischungen nach Beispiel 1 bis 8 zusammengestellt.

Tabelle 3

Bsp.	BZ	spezifischer Energieverbrauch MJ/kWh
30 0	2,1	15,98
1	1,2	16,00
2	0,8	15,06
3	0,8	15,22
35 4	1,3	15,73
5	1,4	15,80
6	1,1	15,30
7	0,9	15,54
8	1,4	15,88

Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, daß Verbesserungen der Bosch-Zahl als Maß für die Rußbildung bis zu 62 % gegenüber konventionellem Dieselkraftstoff erzielt werden. Bereits Mischungen, deren Gehalt an den erfindungsgemäßen Komponenten nur 10 Vol.% beträgt, weisen Bosch-Zahlen auf, die bis zu 38 % vermindert sind.

Außerdem zeigt sich, daß der spezifische Energieverbrauch trotz geringerer Heizwerte der erfindungsgemäßen Mischungen ebenso gut oder in den meisten Fällen niedriger ist als bei Verwendung des Grund-Dieselmkraftstoffes.

Die NO_x -Werte im Abgas wurden mit einem handelsüblichen VW-Motor Typ Golf D bei einer Leistung von 31,4 kW bei 4800 min^{-1} ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Kraftstoff	NO_x (ppm)
0	500
1	370*
2	440*
3	430*
4	470
5	410
6	450
7	380
8	500

* Die Mischungen gemäß Beispiel 1, 2 und 3 enthielten als Zündbeschleuniger 1,0, 2,5 bzw. 1,5 Vol.% (bezogen auf den gesamten Kraftstoff) Di-sec.-butyl-para-phenyldiamin.

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe im Abgas zu einer Verminderung der Stickoxid-Konzentration bis zu 26 % (bezogen auf handelsüblichen Dieselkraftstoff) führen.

Patentansprüche

1. Gegebenenfalls Alkohole enthaltender Dieselkraftstoff,
dadurch gekennzeichnet, daß er einen oder mehrere Äther
der allgemeinen Formel $R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$ enthält, wobei R_1
5 und R_2 jeweils einen Methyl-, Äthyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-,
1-Butyl- oder 2-Butylrest, R_2 auch Wasserstoff bedeutet.

2. Dieselkraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß er 2 - 50 Vol.% eines Zusatzes enthält, der aus
10
 - 0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-butyläther
 - 0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-amyläther
 - 0 - 90 Vol.% Isopropyl-tert.-butyläther
 - 0 - 90 Vol.% sec.-Butyl-tert.-Butyläther
 - 15 0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther
 - 0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-2-methylpentyläther
 besteht.

- 20 3. Dieselkraftstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß er 5 bis 25 Vol.% des Äthergemisches ent-
hält.

4. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.%
aus Methyl-tert.-butyläther besteht.

5. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus
30 Methyl-tert.-amyläther besteht.

6. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus
Isopropyl-tert.-butyläther besteht.

7. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus sec.-Butyl-tert.-butyläther besteht.
- 5 8. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther besteht.
9. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
10 gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus Methyl-tert.-2-methylpentyläther besteht.
10. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
15 gekennzeichnet, daß der Zusatz Methyl-tert.-butyläther, Isopropyl-tert.-butyläther und sec.-Butyl-tert.-butyläther etwa im Volumenverhältnis 1 : 1 : 1 enthält.
11. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, da-
20 durch gekennzeichnet, daß er 2 bis 40 Vol.% an Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül enthält.
12. Dieselkraftstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er 5 bis 25 Vol.% an Alkohol enthält.