



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 10 L 1/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

636 899

⑳ Gesuchsnummer: 7425/77

㉓ Inhaber:
Dr.-Ing. Hans Osborg, Port Washington/NY (US)

㉔ Anmeldungsdatum: 16.06.1977

㉖ Priorität(en): 16.06.1976 US 696530

㉔ Erfinder:
Dr.-Ing. Hans Osborg, Port Washington/NY (US)

㉔ Patent erteilt: 30.06.1983

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1983

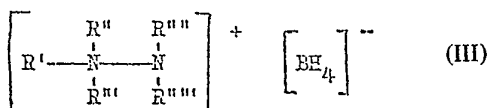
㉔ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤ **Brennstoffzusammensetzung.**

⑤ Die erfindungsgemässe Brennstoffzusammensetzung enthält von 85 bis 99,5 Gew.-% eines Grundbrennstoffs der Gruppe Ammoniak, Petroleumdestillate, Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem Molekulargewicht von 17 bis 275 sowie organischen Aminen mit einem Molekulargewicht von 17 bis 110, oder Gemischen davon, und von 0,5 bis 15 Gew.-% eines Wasserstoffträgers, der entweder eine Verbindung von Wasserstoff und wenigstens einem Element der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Aluminium, Bor und Stickstoff ist, wobei diese Verbindung, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 8 - 125, eine Bildungswärme von 10 bis 100 kcal/mol hat und bei Temperaturen von -29°C bis +122°C mit dem Grundbrennstoff verträglich ist. Der Wasserstoffträger ist bevorzugt ein Addukt von weiter oben genannten Metallborhydriden und organischen Polystickstoffverbindungen ist, oder er ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Cetyltrimethylammoniumborhydrid, Tetraäthylammoniumborhydrid, Tricaprylmethylammoniumborhydrid, Triphenylphosphinboran und Hydrazoniumborhydriden der allgemeinen Formel III

worin, R' , R'' und R''' Alkyl bedeuten, und R'''' und R''''' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, oder er ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus den Komplexen Ammoniak•Hydrazin•Decaboran-Addukt, Hydrazin•Diboran, Hydrazin•Tetraboran, Hydrazin•Pentaboran, Trihydrazin•Decaboran, Dimono-methylhydrazin•Pentaboran, Trimonomethylhydrazin•Pentaboran, Methylhydrazin•Decaboran, Dimethylhydrazin•Decaboran, Hydrazin-bis-Boran, Hydrazino-bis-Boran, Dimethylhydrazin-bis-Boran und Diammoniat•Diboran.

Alle Brennstoffkompositionen können als Kraftbrennstoffe in konventionellen Maschinenturbinen und dergleichen Kraftbrennstoff verbrauchenden Einrichtungen eingesetzt werden.

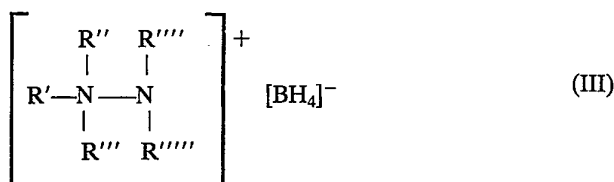


PATENTANSPRÜCHE

1. Brennstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie von 85 bis 99,5 Gew.-% eines Grundbrennstoffs der Gruppe Ammoniak, Petroleumdestillate, Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem Molekulargewicht von 17 bis 275 sowie organischen Aminen mit einem Molekulargewicht von 17 bis 110, oder Gemischen davon, und von 0,5 bis 15 Gew.-% eines Wasserstoffträgers enthält, der entweder eine Verbindung von Wasserstoff und wenigstens einem Element der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Aluminium, Bor und Stickstoff ist, wobei diese Verbindung eine Bildungswärme von 10 bis 100 kcal/mol hat und bei Temperaturen von -29°C bis $+122^{\circ}\text{C}$ mit dem Grundbrennstoff verträglich ist.

2. Brennstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung, welche eine Bildungswärme von 10 bis 100 kcal/mol hat und bei Temperaturen von -29°C bis $+122^{\circ}\text{C}$ mit dem Grundbrennstoff verträglich ist, ein Molekulargewicht von 8–125 aufweist.

3. Brennstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffträger ein Addukt von in Anspruch 1 genannten Metallborhydriden und organischen Polystickstoffverbindungen ist, oder der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Cetyltrimethylammoniumborhydrid, Tetraäthylammoniumborhydrid, Tricaprylmethylammoniumborhydrid, Triphenylphosphinboran und Hydrazoniumborhydriden der allgemeinen Formel III



worin

R' , R'' und R''' Alkyl bedeuten, und R''' und R'''' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, oder der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus den Komplexen Ammoniak · Hydrazin · Decaboran-Addukt, Hydrazin · Diboran, Hydrazin · Tetraboran, Hydrazin · Pentaboran, Trihydrazin · Decaboran, Dimono-methylhydrazin · Pentaboran, Trimonomethylhydrazin · Pentaboran, Methylhydrazin · Decaboran, Dimethylhydrazin · Decaboran, Hydrazin-bis-Boran, Hydrazino-bis-Boran, Dimethylhydrazin-bis-Boran und Diammoniat · Diboran.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Brennstoffzusammensetzung. Es ist von wesentlicher Bedeutung, neue Quellen von Brennstoffen hoher Energie zu entwickeln und gegenwärtig verfügbare Brennstoffe geringeren Standards zu verbessern, um deren Gebrauchsfähigkeit und Wirksamkeit zu steigern.

Bisher war man der Ansicht, dass Ammoniak-Petroleumdestillate, wie Naphtha, Benzol und dergleichen, flüchtige Alkohole und Amine, Brennstoffe sind, welche bei der Verbrennung Verbrennungsgase mit beträchtlich grösserer thermischer Energie als die initialen Verbrennungsreagentien entwickeln. Indessen haben alle vorgenannten Brennstoffe keine bedeutende kommerzielle Stellung als Energiequelle erlangt. Als Brennstoffe haben Ammoniak, bestimmte Petroleumdestillate, flüchtige Alkohole und Amine Nachteile, die sich sehr allgemein gesprochen in einer nicht zufriedenstellenden Verbrennung äussern. Die Gründe für die nicht zufriedenstellende Verbrennung sind

unterschiedlich und für den jeweiligen Brennstoff spezifisch, was weiter unten im einzelnen dargelegt wird.

Bei den Fachleuten auf dem Gebiet der energieliefernden Brennstoffe besteht Einvernehmen darüber, dass Wasserstoff der ideale Brennstoff der Zukunft ist. Jedoch wird es noch Jahrzehnte in Anspruch nehmen, bevor die Technik entwickelt sein wird, um den praktischen Erfordernissen der Verwendung von Wasserstoff als solchem als kommerziell bedeutendem Brennstoff zu entsprechen.

Der Wunsch, Wasserstoff als Brennstoff zu verwenden, beruht auf drei Faktoren.

Zunächst kann Wasserstoff im Überfluss aus im Überfluss vorhandenen und nicht kostspieligen Rohstoffen hergestellt werden. Alsdann liefert Wasserstoff als Energiequelle bei der Verbrennung 33 910 kcal/kg.

Schliesslich ist das Wasserstoffverbrennungsprodukt Wasser, das keine Umweltprobleme aufweist.

Um die Verbrennung einer Anzahl üblicher Brennstoffe und von Brennstoffen schlechter Verbrennbarkeit zu verbessern, hat man bereits vorgeschlagen, Wasserstoffgas dem Brennstoffgemisch zuzufügen. Der Zusatz von Wasserstoff zu Brennstoffgemischen kann eine zusätzliche Wärmeenergiefreisetzung bewirken, die Entzündungstemperaturen erniedrigen, die Flammgeschwindigkeiten fördern, unerwünschte Emissionen von Stickstoffoxyden und Kohlenmonoxyd vermindern und ganz allgemein eine wirksamere Verbrennung herbeiführen. Indessen haben die früher vorgeschlagenen Methoden der Zugabe von Wasserstoff zu Brennstoffgemischen darin bestanden, Wasserstoffgas zu verflüchtigtem Brennstoff zum Zeitpunkt der Entzündung oder kurz vor diesem Zeitpunkt zuzugeben; vgl. hierzu z.B. US-PS RE 28 547. Die bisher vorgeschlagenen Systeme zur Injektion von Wasserstoffgas in ein Verbrennungsgemisch sind komplex, kostspielig und von fragwürdiger Verlässlichkeit gewesen. Ganz allgemein: Die älteren Systeme erforderten eine besonderes Wasserstoffinjektionssystem einschliesslich doppelter Brennstoffzuführleitungen, Massnahmen zur Erzeugung und/oder Lagerung von Wasserstoffgas, neue Vergasungsregelsysteme und dementsprechend komplizierte Vorrichtungen. Bis jetzt jedenfalls steht ein technisch einsatzfähiges, Wasserstoffgas verwendendes System nicht zur Verfügung, und zwar wegen der technischen Probleme, die mit den dargestellten Erfordernissen in Verbindung stehen.

Durch die vorliegende Erfindung wird Wasserstoff für ein Verbrennungsgemisch dadurch zur Verfügung gestellt, dass ein Wasserstoffträger in einem Grundbrennstoff gelöst wird, wobei eine neue Brennstoffkomposition entsteht. Der Träger gibt Wasserstoff für die Verbrennung am Zeitpunkt der Entzündung frei, wodurch die Notwendigkeit eines besonderen Wasserstoffgasinjektionssystems, eines doppelten Brennstoffzufuhrsystems, besonderer Vergasungsvorrichtungen, Brennstoffmischregler und Wasserstoffgasfreisetzer oder -erzeuger sowie Lagervorrichtungen entfällt. Die Brennstoffkompositionen der Erfindung sind auch deshalb vorteilhaft, weil der dabei angewendete Wasserstoffträger eine chemische Verbindung mit chemisch gebundenem Wasserstoff ist. Die Freisetzung von Wasserstoff aus dem Träger erfolgt, sobald die chemische Bindung gelöst wird, wodurch Energie freigesetzt wird. Die Energiefreigabe dient als Energiestoss, um die Entzündung zu erleichtern und die Verbrennung des Grundbrennstoffs und der Zusätze zu verstärken.

Es ist schon beobachtet worden, dass Ammoniak in Mischung mit Luft eine explosive Treibstoffmischung bildet, die innere Verbrennungsmaschinen betreiben kann. Indessen wurde Ammoniak als Brennstoff mit Bezug auf Kohlenwasserstoff als geringerwertig beurteilt, weil es in Mischung mit Luft eine verhältnismässig hohe Entzündungstemperatur hat. Diese liegt in der Grössenordnung von etwa 780°C . Weiterhin ist der Explosionsbereich einer Ammoniak-Luft-Mischung ziemlich eng. Er liegt im Bereich von etwa 16 bis 25 Gew.%, wenn wasserfrei-

es Ammoniak in Mischung mit Luft vorliegt. Dies erfordert empfindliche Vergaser. Zu beachten ist hierbei auch, dass die höheren Temperaturen besondere Legierungen und Gestaltungen für die Verbrennungsmaschine erfordern.

Erläuternd für die bekannten Unternehmungen, eine zufriedenstellende Brennstoffkomposition auf der Grundlage von Ammoniak zu erhalten, ist die US-PS 2 559 605. Diese offenbart den Zusatz eines Hilfgases, um die Explosion eines Luft-Ammoniak-Gemisches in Gang zu setzen. Vertreter der offenbarten Hilfgase sind Kohlenwasserstoffgase, Kohlenmonoxyd, Methanoldämpfe, Methyläther, Äthyläther, Methylamin, Äthylamin oder Gemische dieser Gase. Die US-PS 2 393 594 beschreibt das Bestreben, Ammoniak als Brennstoff zur Anwendung in inneren Verbrennungsmaschinen durch Auflösen von Ammonnitrat als Oxydationsmittel in flüssigem Ammoniak zu verbessern. Diese Patentschrift offenbart auch Brennstoffgemische aus Ammoniak und Alkoholen niederen Molekulargewichts mit darin gelöstem Ammonnitrat. Ein anderer Annäherungsversuch ist beschrieben in der US-PS 2 140 254, welche eine Vorrichtung offenbart, bei der Brennstoffgemische für innere Verbrennungsmaschinen vorgesehen sind, die Gemische aus Ammoniak mit Wasserstoff- und Stickstoffgas umfassen. Weitere Versuche zur Nutzung von Ammoniak als Brennstoff schliessen dessen Zumischung zu Kohlenwasserstoffbrennstoffen ebenfalls zur Anwendung bei inneren Verbrennungsmaschinen ein. Hier sind z.B. zu nennen die US-PS 1 589 885, 1 671 158 und 3 150 645. Kompositionen aus Ammoniak und mindestens 30 Gew. % an Lithiumborhydrid werden in der US-PS 3 108 431 als Raketentreibstoff genannt, d.h. Treibstoffe, die hypergolische Eigenschaften besitzen.

Obwohl es bekannt ist, dass gewisse Borhydride Mono-, Di-, Tri- und Tetraammoniate bilden (s. US-PS 3 108 431) und dass gewisse Borverbindungen vorteilhafterweise in Zumischungen zu flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoffen verwendet werden (s. z.B. US-PS 3 738 819, 3 403 014 und 3 215 740), hat man bisher doch nicht angenommen, dass kleinere Anteile dieser Verbindungen dazu verwendet werden können, die Verbrennung von Ammoniak-Luft-Gemischen in Gang zu setzen und zu steigern.

Im allgemeinen ist zu sagen, dass alle bekannten Kompositionen und Verfahren zur Nutzung von Ammoniak als Brennstoff aus einer Reihe von Gründen nicht völlig zufriedenstellend sind, z.B. zufolge der Schwierigkeiten in der Verwendung eines verhältnismässig reinen Ammoniaks und der Erzielung der nötigen hohen initialen Hitzeentzündung zur Herbeiführung einer Selbstentzündung. Jedenfalls haben alle bekannten Vorschläge nicht zu einer technischen Anwendung geführt.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, Petroleumdestillate, wie Gasolin, als Brennstoff durch den Zusatz von 4 bis 40 Gew. % als Wasserstoffgas zu den Gasolindämpfen zu verbessern; vgl. z.B. Chemical and Engineering News, 14. April 1975, Seite 19. Die angegebenen Vorteile umfassen eine Verminderung der Emissionen an Stickoxyden und Kohlenmonoxyd zufolge der mit den Gemischen verbundenen niedrigeren Entzündungstemperaturen. Indessen beruht – wie oben auseinandergesetzt – die Schwierigkeit der Anwendung von Wasserstoffgas wegen seines Brennstoffpotentials, insbesondere als Motorbrennstoff, in den technischen Problemen der Lagerung, des Transports und der Anpassung an die Automobilmaschine. Diese Schwierigkeiten werden gemäss der vorliegenden Erfindung überwunden. Der Zusatz von Ammoniak zur Verbesserung von Kohlenwasserstoffbrennstoffen ist in den US-PS 1 589 885 und 1 671 158 offenbart.

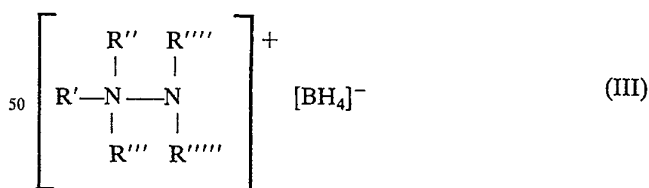
Quaternäre Ammoniumborhydride sind in der US-PS 3 403 014 als nützlich offenbart, wenn sie zu hochflüchtigem Gasolin (Reid-Dampfdruck über 9) in Anteilen von 0,001 bis 0,1 Gew. % des Gasolins als Kaltwetterstarthilfe zugegeben werden. Das laufende Interesse an Substituten für Brennstoffe

auf Petroleumbasis schliesst ein die flüchtigen Alkohole mit niedrigem Molekulargewicht, wie Methanol, Äthanol und t-Butanol, welche ohne Rückgriff auf Petroleumausgangsstoffe synthetisiert werden können. Methanol ist sehr weitgehend als Brennstoff erforscht worden; vgl. z.B. Reed et al. Science 182, No. 4119, S. 1299. Der Vorteil der Anwendung von Methanol als Grundbrennstoff steht in Beziehung zu seiner hohen Oktanzahl, den niedrigen Verbrennungstemperaturen mit den sich daraus ergebenden niedrigen Abgastemperaturen, den geringeren Emissionen von Stickstoffoxyden und der verbesserten Verbrennung von Mischungen aus Gasolin mit bis zu 15 Gew. % an Methanol.

Allerdings sind mit der Anwendung von Methanol als Brennstoff – sei es allein, sei es in Mischung mit Gasolin – Nachteile verbunden. Z.B. kann es erforderlich sein, Methanol zu erhitzen, um es zu verdampfen. Ausserdem hat Methanol eine geringe Flammgeschwindigkeit, korrodiert wegen der Bildung von Aldehyden und Säuren Maschinenteile und hat eine um etwa 50% geringere Fahrleistung pro Liter Treibstoff wegen des im Vergleich zu Gasolin niedrigeren Energieinhalts. Gemäss dem Verfahren dieser Erfindung wird Methanol als Brennstoff verbessert, indem die Brennstoffwirksamkeit erhöht, die Flammgeschwindigkeit gesteigert, die Korrosion unterbunden und die Fahrleistung pro Liter gesteigert wird.

Die erfindungsgemässe Brennstoffzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet,

dass sie von 85 bis 99,5 Gew.-% eines Grundbrennstoffs der Gruppe Ammoniak, Petroleumdestillate, Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem Molekulargewicht von 17 bis 275 sowie organischen Aminen mit einem Molekulargewicht von 17 bis 110, oder Gemischen davon, und von 0,5 bis 15 Gew.-% eines Wasserstoffträgers enthält, der entweder eine Verbindung von Wasserstoff und wenigstens einem Element der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Aluminium, Bor und Stickstoff ist, wobei diese Verbindung, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 8–125, eine Bildungswärme von 10 bis 100 kcal/mol hat und bei Temperaturen von – 29 °C bis + 122 °C mit dem Grundbrennstoff verträglich ist. Der Wasserstoffträger ist bevorzugt ein Addukt von weiter oben genannten Metallborhydriden und organischen Polystickstoffverbindungen ist, oder er ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Cetyltrimethylammoniumborhydrid, Tetraäthylammoniumborhydrid, Tricaprylmethylammoniumborhydrid, Triphenylphosphinboran und Hydrazoniumborhydriden der allgemeinen Formel III



worin

R', R'' und R''' Alkyl bedeuten, und R'''' und R''''' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl bedeuten,

oder er ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus den

Ammoniak · Hydrazin · Decaboran-Addukt, Hydrazin · Diboran, Hydrazin · Tetraboran, Hydrazin · Pentaboran, Trihydrazin · Decaboran, Dimono-methylhydrazin · Pentaboran, Trimonomethylhydrazin · Pentaboran, Methylhydrazin · Decaboran, Dimethylhydrazin · Decaboran, Hydrazin-bis-Boran, Hydrazin-bis-Boran, Dimethylhydrazin-bis-Boran und Diammoniat · Diboran.

Mit der erfindungsgemässen Brennstoffzusammensetzung

wird die Verbrennung eines Grundbrennstoffs aus der Gruppe Ammoniak, Petroleumdestillate, Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem Molekulargewicht von 17 bis 275 sowie Amine mit einem Molekulargewicht von 17 bis 110 verbessert.

Der Begriff «Umgebungstemperatur» bedeutet hier eine Temperatur im Bereich von -29°C bis 122°C .

Der ausgewählte Wasserstoffträger, wenn er bei Umgebungstemperatur zum Grundbrennstoff eingemischt wird, soll mit diesem nicht reagieren, die Lagerfähigkeit des Grundbrennstoffs unterhalb der Entzündungstemperatur der erfindungsgemässen Brennstoffkomposition zur Freigabe von Energie nicht verderben und am Entzündungspunkt Energie und Wasserstoff freisetzen, und schliesslich ist die Brennstoffkomposition nicht hypergolisch.

Der Begriff «nicht hypergolisch» wird hier in der üblichen Bedeutung gebraucht und besagt, dass die Komposition normalerweise nicht von sich aus brennbar ist, wenn sie mit einem Oxydationsmittel in Berührung kommt.

Die Kompositionen der Erfindung sind insbesondere wertvolle Brennstoffe für innere Verbrennungsmaschinen, Turbinen, Turbinenjetmaschinen und für die Verbrennung in üblichen Raumheizapparaten.

Zunächst können 0,5 bis 15 Gew. % des Wasserstoffträgers in den vorgesehenen Grundbrennstoff eingemischt werden. Der Mischvorgang kann dadurch ausgeführt werden, dass die Komponenten der neuen Komposition bei Umgebungstemperatur zusammengebracht werden und das Zumischen mittels üblicher und geeigneter Mischvorrichtungen vorgenommen wird. Die so erhaltenen neuen Brennstoffkompositionen können dann in üblichen Brennräumen, inneren Verbrennungsmaschinen, Turbinenmaschinen und dergleichen energieverbrauchenden Apparaten, die für die gewünschte Verbrennung geeignet sind und Brennstoffkompositionen brauchen, entzündet werden.

Die gemäss der Erfindung verwendeten Grundbrennstoffe sind bekannte Stoffe, die teilweise bei Umgebungstemperatur weitgehend flüchtige Flüssigkeiten sind; insbesondere wird Ammoniak in seinem flüssigen Zustand als Grundbrennstoff oder gemeinsam mit anderen Brennstoffen, nämlich den im Patentanspruch 1 genannten Alkoholen, Aminen und/oder Kohlenwasserstoffen, verwendet. In gleicher Weise werden gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen als Grundbrennstoffe verwendet. Solche Alkohole sind bekannt. Beispielsweise seien genannt: aliphatische Alkohole, wie Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, t-Butanol, n-Pentanol, Isopentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, Hexadecanol und dergleichen. Die cycloaliphatischen Alkohole, z.B. Cyclohexanol, können auch verwendet werden. Ungesättigte aliphatische Alkohole, wie 1-Buten-4-ol, und dergleichen, sind ebenfalls Repräsentanten dienlicher Grundbrennstoffe.

Es sei festgestellt, dass zahlreiche chemischen Verbindungen, die in die angegebenen Klassierungen fallen, zwar dienlich sind; aber nur eine gewisse Anzahl hat wirtschaftliche Eigenschaften.

Petroleumdestillate als Grundbrennstoffe werden definiert als Produkte der fraktionierten Destillation von Petroleum und umfassen z.B. Petroläther, die niedrigsiedende Mischung von Pentan, Hexan und Heptan, Kerosin, die Decan- bis Hexadecanmischung, Benzol, Naphtha, Toluol, n-Hexan und dergleichen Destillate. Die Kerosine und Zusätze sind insbesondere dienliche für Düsenmaschinen.

Als bei der Brennstoffzusammensetzung der Erfindung als Grundbrennstoff verwendbare organische Amine seien beispielsweise genannt: Methylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Träthylamin, Anilin, Cyclohexylamin und dergleichen.

Die gemäss der Erfindung bevorzugten Grundbrennstoffe sind Ammoniak, gewisse niedrige aliphatische Amine – siehe oben – und aliphatische Alkohole, insbesondere Methanol,

Äthanol und t-Butylalkohol entweder allein oder in Mischungen jeweils mit oder ohne Kohlenwasserstoffzumischungen.

Die als Komponenten der Kompositionen der Erfindung verwendeten Wasserstoffträger können charakterisiert werden als organische und anorganische Verbindungen mit einem hohen Energiegehalt, d.h. mit einer positiven Wärmebildung von 10 bis 100 kcal/mol. Sie sind verbrennbar. Weiterhin sind die verwendeten Wasserstoffträger in den Grundbrennstoffen, mit denen sie kombiniert sind, bei Umgebungstemperaturen löslich oder mischbar bzw. emulgierbar. Es ist selbstverständlich, dass die für die Mischung mit einem bestimmten Grundbrennstoff vorgesehenen Wasserstoffträger mit Bezug auf chemische Reaktionsfähigkeit unter gewöhnlichen und Umgebungstemperaturbedingungen inert sein müssen. Inert bedeutet, dass die Wasserstoffträger stabil und mit dem Grundbrennstoff unter gewöhnlichen Lagerungsbedingungen nicht reagibel sind und die Lagerfähigkeit des Grundbrennstoffs nicht beeinträchtigen. Der Wasserstoffträger muss seine Energie freisetzen und sich zersetzen bei oder gerade unterhalb der Zündungstemperatur der Komposition der Erfindung, so dass Energie und Wasserstoff für die Verbrennung am Zündungszeitpunkt freigesetzt werden. Der Wasserstoffträger muss also sorgfältig ausgewählt werden, um den vorstehend dargestellten Bedingungen für jeweils einen bestimmten Grundbrennstoff, mit dem er gemischt werden soll, zu entsprechen.

Die bevorzugten Ammoniakgrundbrennstoffkompositionen der Erfindung können durch Vermischen von flüssigem Ammoniak mit einer Wasserstoffträgerverbindung hergestellt werden. Bevorzugte Wasserstoffträger, die einem Ammoniakbrennstoff zugegeben werden sollen, sind: ein Boronhydrid, ein Borhydrid, eine niedrigaliphatische oder aromatische Hydrazin. Diese können allein oder in Gemischen untereinander in den oben angegebenen Verhältnissen zugegeben werden. Das Mischen der Komponenten der Brennstoffkomposition kann in üblicher Weise bei Umgebungstemperaturen und unter Anwendung üblicher Vorrichtungen vorgenommen werden. Zwar kann die Ammoniakkomponente auch in ihrer Gasform gemischt werden, jedoch wird die Ausführung der Mischung mit flüssigem Ammoniak unter Kühlung und/oder unter Überdruck vorgenommen. Vorzugsweise wird wasserfreies Ammoniak als Grundbrennstoff verwendet. Ammoniak kann auch in einem organischen Lösungsmittel, das selbst ein Brennstoff ist, gelöst und gemäss der Erfindung eingesetzt werden.

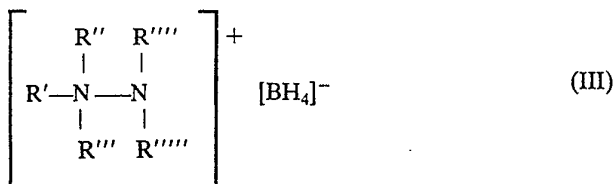
Als eine Wasserstoffträgerkomponente für die Ammoniakgrundstoffkomposition der Erfindung kann jegliche Borhydrid- oder Borhydridverbindung verwendet werden, die die Eigenschaft zur Freigabe von Energie hat und leicht oxydierbar ist. Vertreter der Boronhydride und Borhydride sind organische und anorganische Boronhydride, z.B. Diboran, Pentaboran, Borazin, Borazol. Unter den anorganischen Borhydriden sind beispielsweise zu nennen: Metallborhydrid, wie Lithiumborhydrid, Lithiumcyanoborhydrid, Aluminiumborhydrid und dergleichen. Ferner werden Addukte von Metallborhydriden und organischen Polystickstoffverbindungen verwendet, wie beispielsweise solche, die in der US-PS 3342 814 genannt sind. Diese haben die allgemeine Formel:



in welcher L eine organische Stickstoffverbindung aus ausschliesslich Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatomen ist und wobei die organische Stickstoffverbindung wenigstens 1 Stickstoffatom aufweist, das koordinativ zu M gebunden ist, wo M Aluminium darstellt, x bedeutet die Valenz von M und n ist eine ganze Zahl von wenigstens 1 und höchstens nicht grösser als die Zahl der Stickstoffatome in der organischen Stickstoffverbindung L mit der Funktion als Lewis-Basen. Für den Fall,

dass M Aluminium ist, kann L nicht R_2NZ sein, worin jedes R ein monovalentes, gesättigtes Kohlenwasserstoffradikal ist und worin Z Wasserstoff oder ein monovalentes, gesättigtes Kohlenwasserstoffradikal ist.

Zu nennen sind als organische Borhydride z.B. Natriumtriäthylborhydrid, und Natriumtrimethoxyborhydrid. Ferner werden z.B. verwendet: Cetyltrimethylammoniumborhydrid, Tetraäthylammoniumborhydrid, Tricaprylmethylammoniumborhydrid, Triphenylphosphinboran und dergleichen und Hydrazoniumborhydride, wie sie beispielsweise in der US-PS 3 215 740 genannt sind, und die allgemeine Formel:



aufweisen, in der

R' , R'' und R''' Alkyl bedeuten und R''' und R'''' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

Als als Wasserstoffträger verwendbare Hydrazinverbindungen für die Herstellung von Kompositionen mit Ammoniak als Brennstoff sind beispielsweise zu nennen: Hydrazin, Monoalkyl-substituierte Hydrazine, wie Monomethylhydrazin und dergleichen; unsymmetrische Dialkylhydrazine, wie unsymmetrisches Dimethylhydrazin und dergleichen; symmetrische Dialkylhydrazine, wie z.B. symmetrisches Diäthylhydrazin, Trialkyl-substituierte Hydrazine, z.B. Trimethylhydrazin, und Tetraalkyl-substituierte Hydrazine, z.B. Tetramethylhydrazin, aromatische Hydrazine, wie Phenylhydrazin und dergleichen.

Vertreter anderer Wasserstoffträger, die mit Ammoniak zur Herstellung von Kompositionen der Erfindung gemischt werden können, sind: Natriumamid, Kaliumamid, Borhydrid, Lithiumborhydrid, Natriumborhydrid und dergleichen.

Die für Kompositionen mit Ammoniak als Grundbrennstoff bevorzugten Wasserstoffträger sind die Verbindungen, in denen das an Wasserstoff gebundene Element einmal oder mehrmals Lithium, Natrium, Kalium, Bor oder Stickstoff ist. Beispiele für solche Wasserstoffträger sind:

- (a) Hydroxylamin;
- (b) Iminoalkohole, wie N-(2-Hydroxy-äthyl)-äthylenimin;
- (c) Hydrazine, einschliesslich alkylsubstituierter Hydrazine, wie Hydrazin, Hydrazinhydrat, Methylhydrazin, symmetrisches Dimethylhydrazin, unsymmetrisches Dimethylhydrazin, Phenylhydrazin, Butylhydrazin, Hexylhydrazin und dergleichen;
- (d) Borane, wie Diboran, Pentaboran, Borazin und dergleichen;
- (e) Borhydride, wie Lithiumborhydrid, Magnesiumborhydrid und dergleichen;
- (f) Boran-Amin-Komplexe, wie Boran-t-Butylamin, Boran-Dimethylamin, Boran-Triäthylamin, Boran-Trimethylamin und Boran-Pyridin. Ferner werden z.B. verwendet: Ammoniak-Hydrazin-Decaboran-Addukt (US-PS 3 291 662), Hydrazin-Diboran (US-PS 3 323 878), Hydrazin-Tetraboran, Hydrazin-Pentaboran, Trihydrazin-Decaboran, Dimonomethylhydrazin-Pentaboran, Trimonomethylhydrazin-Pentaboran, Methylhydrazin-Decaboran, Dimethylhydrazin-Decaboran, Hydrazin-bis-Boran, Hydrazino-bis-Boran, Dimethylhydrazin-bis-Boran (US-PS 3 450 638), Diammoniat-Diboran (US-PS 3 576 609) und dergleichen.
- (g) Hydrazinalkanole, wie 2-Hydrazinäthanol und dergleichen;
- (h) Borhydrid-Ammoniak-Addukte, wie Lithiumborhydrid-Monoammoniat (US-PS 3 108 431) und dergleichen.

Ganz allgemein kann die Verbrennung der Petroleumdestillate als Grundbrennstoff ebenfalls verbessert werden, indem wenigstens einer der vorstehend mit Bezug auf Ammoniak als Grundbrennstoff genannten Wasserstoffträger zugemischt wird. Bei Petroleumdestillaten sind allerdings Hydrazine, insbesondere Alkylhydrazine, wie unsymmetrisches Dimethylhydrazin, Bor-Wasserstoff-Addukte, wie [Amin] BH_3 oder höhere Homologe bevorzugt. Eine der bezeichnenden Verbesserungen zufolge der Gegenwart der hier beschriebenen Wasserstoffträger betrifft eine wesentliche Verminderung unerwünschter Emissionskomponenten. Auch wird die Verbrennung wirksam gesteigert.

Die Reaktivität von Alkoholen mit beweglichem Wasserstoff beschränkt die zuzugebenden Wasserstoffträgerkomponenten, die mit diesen gemischt werden. Im allgemeinen können die vorstehend mit Bezug auf die Verbesserung von Ammoniak als Grundbrennstoff beschriebenen Trägerverbindungen verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie mit dem Alkohol nicht reagieren. Vertreter der bevorzugt zu verwendenden Wasserstoffträger als Komponenten der neuen Komposition der Erfindung für den Fall der Anwendung von Alkoholen als Grundbrennstoff sind die vorstehend in der Gruppe (c) beschriebenen Hydrazine und die vorstehend in der Gruppe (f) beschriebenen Boran-Amin-Komplexe, vorausgesetzt, dass diese nicht mit dem Alkohol und dem Wasser reagieren.

Ein breiter Bereich von Wasserstoffträgerverbindungen kann organischen Aminen als Grundbrennstoff zur Verbesserung deren Verbrennungen beigemischt werden. Im allgemeinen können sämtliche vorstehend genannten Wasserstoffträgerverbindungen verwendet werden. Bevorzugt zur Zumischung zu organischen Aminen als Grundbrennstoff sind Borhydride [Gruppe (e)], Hydrazine [Gruppe (c)] und Boran-Amin-Komplexe [Gruppe (f)].

Es ist auch möglich, eine Mehrheit der vorgenannten Grundbrennstoffe in Mischung zu verwenden. So kann z.B. Ammoniak in einem Aminbrennstoff gelöst werden und als Lösungsmittel für den Wasserstoffträger dienen, der in diesem Fall vorteilhafterweise ein unsymmetrisches Dimethylhydrazin oder eines der Amin-Boran-Addukte sein kann. Als weiteres Beispiel kann Kerosin und ein Aminbrennstoff, wie Triäthylamin, mit einem Amin- BH_3 -Addukt als Wasserstoffträger, z.B. ein Amin-Borohydrid-Addukt (Aminboran) gemischt werden. In einer solchen Mischung von Grundbrennstoffen ist als Wasserstoffträger bevorzugt das Addukt äquimolarer Anteile von Ammoniak und $\frac{1}{2} B_2H_6$: $(NH_3 \cdot BH_3)$ oder ein Methylamin bzw. Äthylamin- BH_3 -Addukt, nämlich $CH_3NH_2 \cdot BH_3$, $(C_2H_5)_2NH \cdot BH_3$, $(C_2H_5)_2NH \cdot BH_3$, $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ oder die entsprechenden Hydrazinaddukte, wie $(CH_2)NNH_2 \cdot BH_3$.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Wasserstoffträger ein Hydrat, z.B. Hydrazinhydrat (N_2H_5OH), oder ein Hydrazinalkohol. Auf diese Weise tragen Sauerstoff wie auch Wasserdampf zum Zündungs- und Verbrennungsprozess bei. Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dient als Wasserstoffträger ein Aminoalkohol, wie N-Hydroxyäthylenimin. Solche neuen Kompositionen haben den weiteren Vorteil der Verbesserung der Verbrennungswirksamkeit und der Erniedrigung der Emission von schädlichen Nebenprodukten.

Die vorgeschriebenen Grundbrennstoffe können auch in Mischung miteinander verwendet werden. So kann z.B. Ammoniak in Methanol gelöst werden. Beide können dann als Lösungsmittel für den Wasserstoffträger dienen, der in diesem Falle vorteilhafterweise ein unsymmetrisches Dimethylhydrazin oder ein stabiles Aminoboran sein kann. Stabil bedeutet hier, dass eine Reaktion mit dem Alkohol als Grundbrennstoff in der speziellen Mischung eines Alkohols mit Ammoniak nicht oder nur sehr langsam reagiert. Weiterhin können Kerosin und ein Aminbrennstoff, wie Triäthylamin, und Wasserstoffträger, z.B.

ein Aminoboran-Addukt, zugemischt werden. In einem solchen Fall ist ein bevorzugter Wasserstoffträger das Addukt äquimolarer Anteile von Ammoniak und Boronhydrid. Ausser dem Wasserstoffträger können die Kompositionen der Erfindung auch andere Additive mit spezifischen gewünschten Funktionen enthalten. So können z.B. Verbrennungsrückstandswandler, wie Tone, zugesetzt werden. Antioxydantien, Metaldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Antifrostmittel, oberflächenaktive Mittel, Farbstoffe, Schmiermittel und dergleichen Brennstoffzusätze können zu den Brennstoffkompositionen der Erfindung in üblichen Anteilen zugesetzt werden, um deren besondere Zwecke bei der Verbrennung der Kompositionen der Erfindung zu bewirken.

Die Kompositionen der Erfindung können in konventionellen Verbrennungsvorrichtungen verbrannt werden. Statt dessen können die Vorrichtungen auch so geändert werden, dass die besonderen Eigenschaften einer bestimmten Kompression genutzt werden, z.B. um ein Wirkungsmaximum zu erreichen. Die Kompressionsverhältnisse, der zeitliche Rythmus, Luftgemische, Pumpvorrichtungen zur Regelung des Brennstoff-Flusses, Verbrennungszeitreglervorrichtungen und dergleichen Regelvorrichtungen können geändert werden, um den spezifischen Verbrennungscharakteristika der neuen Brennstoffkompositionen der Erfindung zu entsprechen. Es ist dem Fachmann überlassen, wie die gewünschten und vorteilhaften Änderungen auszuführen sind, wenn es sich darum handelt, die maximale Brennstoffwirkung zu erzielen.

Die Ammoniak- und Alkohol-grundbrennstoffe sind besonders geeignete Brennstoffe für Turbinen und innere Verbrennungsmaschinen. So können z.B. Alkohol- und Ammoniak-grundbrennstoffkompositionen gemäss der Erfindung in inneren Verbrennungsmaschinen verwendet werden, indem bekannte Apparate und Techniken angewandt werden. Zur Erläuterung dessen sei gesagt, dass die Kompositionen der Erfindung gelagert und dem Vergaser einer inneren Verbrennungsmaschine, wie sie in der US-PS 2 559 605 beschrieben ist, zugeführt werden. Die flüssigen Mischungen werden – sobald sie den Vergaser erreicht haben – vergast und mit Luft gemischt, bevor sie in die Verbrennungskammern der Maschine gelangen. Obwohl bevorzugt wird, das Gemisch von Ammoniak-grundbrennstoffmischung mit Luft in solchen Anteilen zu halten, dass etwa 15 bis 30 Gew. % an Ammoniak vorliegen, können auch Mischungsverhältnisse ausserhalb dieses bevorzugten Bereichs verwendet werden. Ebenso ist ein weiterer Kompressionsbereich bei der Verbrennung von Kompositionen auf der Grundlage von Ammoniak nach der Mischung mit Luft anwendbar.

Handelt es sich um einen Grundbrennstoff aus Alkohol, wie Methanol, so werden die Kompositionen der Erfindung nach der Vergasung mit Luft für die Verbrennung gemischt. Die Kompressionen für die Verbrennung von Kompositionen der Erfindung auf Methanolgrundlage liegen innerhalb der normalen und bekannten Kompressionsbereiche für Methanol allein. Methanol reagiert gut auf höchste Kompressionsverhältnisse.

Die Petroleumdestillate und organischen Amine können in gleicher Weise in Brennstoffzusammensetzungen der Erfindung und in bekannten Verbrennungsvorrichtungen ohne grössere Änderungen eingesetzt werden.

Die nachstehenden Beispiele beschreiben die Art und das Verfahren zur Herstellung und Ausführung der Erfindung, ohne den Erfindungsgegenstand damit beschränken zu wollen.

Beispiel 1

In einen geeigneten Behälter werden 100 kg flüssiges Ammoniak eingebracht. Unter Rühren wird 1 kg Lithiumborhydrid zugegeben. Das Gemisch wird während 15 Minuten gerührt und dann in einen Druckbehälter zur Lagerung übergeführt. Der hergestellte Brennstoff dient zur Anwendung bei Kraftturbinenmaschinen. In gleicher Weise kann eine Komposition gemäss der Erfindung erhalten werden, wenn die Arbeitsweise wiederholt, jedoch das Lithiumborhydrid durch eine gleiche Menge einer anderen Wasserstoffträgerverbindung, die zur Herstellung eines Gemisches mit Ammoniak, wie vorstehend beschrieben, geeignet ist, ersetzt wird.

Beispiel 2

In einen geeigneten Behälter werden 100 kg Methanol eingebracht. Unter Mischen werden 3 kg unsymmetrisches Dimethylhydrazin zugegeben. Das so hergestellte Gemisch ist ein Brennstoff, der in inneren Verbrennungsmaschinen angewandt werden kann. In gleicher Weise kann eine Komposition gemäss der Erfindung erhalten werden, wenn das vorstehende Verfahren wiederholt wird, jedoch das UDMH durch einen anderen Wasserstoffträger, wie er zur Beimischung zu einem Alkohol vorstehend als geeignet angegeben wurde, ersetzt wird.

Beispiel 3

In einen geeigneten Behälter werden 100 kg Kerosin eingebracht. Unter Rühren werden 5 kg einer Hydrazinbase zugegeben. Der so hergestellte Brennstoff kann in einer Kerosinverbrennungsheizanlage verwendet werden. In gleicher Weise kann anstelle der Hydrazinbase jeder andere Wasserstoffträger verwendet werden, der vorstehend zur Beimischung zu einem Petroleumdestillat als geeignet angegeben wurde.

Beispiel 4

In einen geeigneten Behälter werden 100 kg Dimethylamin eingebracht. Dann werden unter Mischen 4 kg unsymmetrisches Dimethylhydrazin zugegeben. Der so hergestellte Brennstoff kann für Kraftheizungsanlagen verwendet werden. In gleicher Weise kann anstelle des UDMH ein anderer Wasserstoffträger verwendet werden, der oben als geeignet zu einer Mischung mit einem Aminbrennstoff angegeben wurde.

Beispiel 5

Der in Beispiel 1 genannte Druckbehälter, der ein Gemisch von 99% Ammoniak und 1 Gew. % Lithiumborhydrid enthält, wird an ein Druckminderventil angeschlossen, das mit einem Luftmischbrenner verbunden ist. Das Ventil wird geöffnet, um die Brennstoffkompositionen in den Brennerkopf gelangen zu lassen. Hier findet eine Mischung mit Luft statt. Das Verhältnis von Luft zur Brennstoffkomposition ist etwa 75 : 25 Teile. Das Luft-Brennstoff-Gemisch wird gezündet und brennt gleichmässig mit einer hellgelben Flamme.

Beispiel 6

Nach den allgemeinen Angaben der Beispiele 1 bis 4 können zusätzliche Brennstoffkompositionen gemäss der Erfindung wie folgt hergestellt werden:

zuzugebende Wasserstoffträger	Prozentuale Zugabe zu einem jeden der Brennstoffe						
	niedere Alkohole	Ammoniak oder organi- sche Amine	Kohlen- wasserstoffe Petroleumde- stillate)	Methanol + 1% Wasser	Methanol 20% Gasolin + 0,5% Wasser	Methanol ges. mit NH ₃ oder Aminen	Kohlen- wasserstoffe ges. mit NH ₃ oder Aminen
Alkylhydratezine	1-5-10-15	1-5-10-15	2-5-7-,5-15	3-7,5-15	2-5-7,5	2-5-10	2-5-10
Amine + Hydrazine	3-7,5-15	3-7,5-15	3-7,5-15	2-7,5-10	2-5-10	5-10	3-5-10
Hydrazinbase	0	0	1-2-3	1-2-3	2-5	1-2-3	1-2-3
Boranamine	2-5-10-15	3-7,5-15	2-7,5-15	0	0	2-5-7,5	2-5-7,5
UDMH Boran	2-7,5-15	3-7,5-15	2-5-10-15	0	0	2-5-10	2-5-7,5
UDMH Boranamin	2-7,5-15	3-7,5-15	2-7,5-15	0	0	2-7,5-15	2-5-10
Ammoniak-BH1D23- Addukte	0	2-7,5-15	3-7,5-15	0	0	0	3-7,5-15
Ammoniak + UDMH	5-10-15	0	3-7,5-15	3-5-15	3-5-10	3-5-10	3-7,5-15

UDMH = unsymmetrisches Dimethylhydrazin

Alle vorgenannten Brennstoffkompositionen können als Kraftbrennstoffe in konventionellen Maschinenturbinen und dergleichen Kraftbrennstoff verbrauchenden Einrichtungen eingesetzt werden.