



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 397 659 B**

PATENTSCHRIFT

(12)

(21) Anmeldenummer: 280/92
(22) Anmeldetag: 18. 2.1992
(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1993
(45) Ausgabetag: 27. 6.1994

(51) Int.Cl.⁵ : **C10L 1/30**

(73) Patentinhaber:

DMW AKTIENGESELLSCHAFT
A-1090 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

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

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER ALKALIMETALLKOMPONENTE EINES ADDITIVS SOWIE
DESSSEN VERWENDUNG

(57) Zur Herstellung einer Alkalimetallkomponente für ein Additiv für Kohlenwasserstoff-Produkte, insbesondere unverbleite Ottokraftstoffe, wird ein Alkalimetallhydroxid mit Naphthensäure in einem Glykolether zur Reaktion gebracht. Die Isolierung des Alkalinaphthenates erübrigt sich, da es direkt als Lösung in dem Glykolether als Alkalimetallkomponente verwendbar ist. Diese wird anschließend mit Detergens und anderen eventuellen Zusätzen zum fertigen Additiv gemischt.

AT 397 659 B

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Alkalimetallkomponente eines Additivs für Kohlenwasserstoff-Produkte, insbesondere für unverbleite Ottokraftstoffe, auf der Basis von Alkalimetallnaphthenaten.

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 mit dem Aufgabengebiet der vorliegenden Erfindung in Zusammenhang steht, ist die Entwicklung von Kraftstoffadditiven, mit deren Hilfe die nachteiligen Effekte der unverbleiten Kraftstoffe ausgeschaltet werden sollen.

Diese Verschleißschutzadditive schützen insbesondere 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. Zusätzlich zu der Alkalimetallkomponente sind in diesen Additiven immer noch ein Detergens und gegebenenfalls andere an sich bekannte Zusätze, wie Korrosionsschutzmittel, Dehazer und dergl. enthalten:

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.

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 unlöslicher Alkaliverbindungen umgesetzt werden.

Bei einem verbesserten Verfahren zur Herstellung derartiger Salze, das zu einer Alkalitätsreserve in den erzeugten Produkten führen soll, wird ebenfalls in Gegenwart von Wasser gearbeitet und als alkalische Reaktionskomponente Kaliumcarbonat in situ hergestellt. Ein Arbeiten in Methanol wird bei dieser Gelegenheit ebenfalls vorgeschlagen.

Bereits in dieser oben genannten GB-PS wird die Verwendung von Alkalimetallsalzen der Naphthensäuren in Betracht gezogen, doch nie in Ausführungsbeispielen wirklich behandelt, da es zum damaligen Zeitpunkt hauptsächlich üblich war, die Salze organischer Sulfonsäuren als Additivkomponente zu verwenden. Auch die Salze phosphorhaltiger Säuren wurden mehrfach für diesen Zweck ins Auge gefaßt, ebenso wie stickstoffhaltige Amin- und Imin- bzw. Amid- und Imidprodukte.

Mit dem Aufkommen der Salze der kohlenwasserstoffsubstituierten Bernsteinsäurederivate als Verschleißschutzadditive eröffnete sich eine gänzlich andere Forschungsrichtung. Zahlreiche Patente beschäftigen sich zu dieser Zeit mit der Verwendung von Salzen alkyli substituierter mehrbasischer Carbonsäuren als Additivkomponente.

Dennoch taucht allenthalben der Hinweis auf den Einsatz von Alkalinaphthenaten auf.

So definiert beispielsweise die Firma Lubrizol in ihrer US-PS 4 804 389 die in Salzform zu verschiedenen Treibstoffprodukten zugesetzten mehrbasischen Carbonsäuren auch als mono- oder polybasische Carbonsäuren und nennt dabei als Beispiel u.a. die Naphthensäuren.

Auch in der EP-A1 0 283 294 ist die Verwendung öllöslicher Alkalimetallnaphthenate ebenso wie die Verwendung öllöslicher Salze von öllöslichen Mono- und Dicarbonsäuren angegeben.

Über die Herstellung dieser Naphthenate wird jedoch nirgends gesprochen, da sie bis vor kurzem nicht Gegenstand der Forschung waren. Sie sind auch als solche im Handel nicht erhältlich.

Es hat sich nun aber in allerletzter Zeit herausgestellt, daß die Alkalinaphthenate, und zwar insbesondere die Kailumnaphthenate, außerordentlich günstige Eigenschaften hinsichtlich der Verbesserung des Verschleißschutzes, der Zündkraftverstärkung, der Verringerung des Abriebs im Motor und dergl. haben.

Somit rückt auch die wirtschaftliche und problemlose Herstellung solcher Alkalimetallnaphthenate in den
5 Mittelpunkt des Interesses.

Aus den verschiedenen Literaturstellen zur Herstellung öllöslicher Alkalimetallverbindungen ist stets zu entnehmen, daß bisher dem Reaktionsmedium Wasser zugesetzt wurde, offenbar um die als Ausgangsmaterial verwendete Alkalimetallkomponente in reaktionsfähiger Ionenform vorliegen zu haben.

Die Verwendung eines mehrphasigen Systems ist aber bekanntermaßen eine Belastung für jedes
10 technische Verfahren. Man glaubte diese jedoch in Kauf nehmen zu müssen, um die beiden in ihrem Verhalten sehr unterschiedlichen Reaktionskomponenten miteinander umsetzen zu können.

Umso überraschender war es, daß im Zuge der Forschungen hinsichtlich der Verwendung von Alkalimetallnaphthenaten als Alkalimetallkomponente von Additiven für Vergaserkraftstoffe gefunden wurde, daß die Herstellung derselben wesentlich vereinfacht und daher billiger, rascher und vorteilhafter durchge-
15 führt werden kann, wenn man erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfreies Alkalimetallhydroxid in einer Lösung der Naphthensäuren in mindestens einem (C_3 - C_{14})-Glykolether suspendiert und bis zum Verschwinden des Feststoffes unter Rühren erwärmt.

Es hat sich als besonderer Vorteil dieses Verfahrens ergeben, daß es dabei nicht nötig ist, einerseits das entstehende Reaktionswasser und andererseits das zugesetzte Lösungsmittel aus der Reaktionsmasse
20 zu entfernen, da beide in dem endgültigen Additiv-Paket, dem noch ein gegebenenfalls in einem Trägeröl gelöstes Detergens zugesetzt wird, nicht nur nicht stören, sondern sich sogar als ausgesprochen günstig erweisen. Die Verarbeitbarkeit und die Viskositätseigenschaften des erfindungsgemäß hergestellten Additive werden durch den in dem Additiv verbleibenden Glykolether günstig beeinflusst.

In besonderen Ausführungsformen der Erfindung wird die Reaktion in mindestens einem (C_5 - C_7)-
25 Glykolether, vorzugsweise in n-Butylglykol, dem n-Butylether des Ethylenglykols, vorgenommen.

n-Butylglykol ist ein besonders vorteilhaftes Lösungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es hat einen hohen Flammpunkt, sein Schmelzpunkt liegt bei -75°C , sein Siedepunkt bei 171°C . Butylglykol wirkt als Lösungsvermittler für die Alkaliseifen bei der Herstellung und Verarbeitung der Additivkomponenten und fungiert später, wenn die Alkalimetallkomponente im fertigen Additiv-Paket im
30 Motor zum Einsatz kommt, als Lösungsmittel für entstehende Teere und Harze. Dadurch unterstützt es das im Additiv ebenfalls vorliegende Detergens. Es löst die Harze an, die dann vom Detergens abgetragen werden. Die geringen Wassermengen, die aus dem Herstellungsverfahren der Alkalinaphthenate stammen, bzw. das während der Weiterbehandlung des Produkts z.B. durch Kondensation in das Additiv gelangende Wasser wird von dem Butylglykol aufgenommen, und die nachteiligen Wirkungen dieser Feuchtigkeit
35 werden deutlich verringert.

Es ist bekannt, durch die Verwendung von Dehazer-Substanzen in einem Treibstoffadditiv die Auswirkungen einer eventuellen Wasserkontamination zu verringern. Unter Dehazern werden Demulgatoren ver-
standen, deren Wirkung darin besteht, daß der Kraftstoff hell und klar bleibt, daß scharfe Phasengrenzflächen auftreten und sich keine Feststoffe ablagern. Durch das Vorhandensein des Glykols in den Additiven
40 auf der Basis der erfindungsgemäß hergestellten Alkalimetallkomponente wird die Dehazer-Wirkung deutlich unterstützt.

Als Alkalihydroxid genügt ein technisch reines Produkt, das vorzugsweise in gepulverter, gekörnter oder granulierter Form, insbesondere mit einer Korngröße von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $100\text{ }\mu\text{m}$, in der Reaktionsmasse
45 suspendiert wird. Je kleiner die Korngröße des Alkalimetallhydroxids, umso rascher wird anschließend die Reaktion vor sich gehen.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Alkalimetallhydroxid Kaliumhydroxid verwendet.

Was die eingesetzten Naphthensäuren betrifft, so sollen diese im folgenden näher definiert werden:

Als Naphthensäuren werden die einbasischen Säuren der C_6 - bis über C_{30} -Ringparaffinkohlenwasser-
50 stoffe bezeichnet, die als Umwandlungsprodukte der Kohlenwasserstoffe in Mengen von 0,03 Gew.-% bis 3 Gew.-% in fast allen Erdölen enthalten sind. Die Naphthensäuren enthalten die Carboxylgruppen an einer Seitenkette. Isoliert wurden Säuren mit Summenformeln zwischen $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$. Bis etwa C_{10} liegen wahrscheinlich monozyklische, darüber auch bi- und polyzyklische Verbindungen vor, wobei die 5-Ringe und 6-Ringe dominieren.

Naphthensäuren werden im allgemeinen nur als Gemische erhalten, die öltartige, in Wasser unlösliche
55 Flüssigkeiten darstellen. Ihre Dichte liegt bei etwa 1, mit steigendem Molekulargewicht werden sie fettsäureähnlicher und entsprechen in ihrer Stärke etwa der Stearinsäure. Sie haben einen unangenehmen, stark haftenden Geruch und sind von hellgelber bis dunkelbrauner Farbe. Die Neutralisations- und Versei-

fungszahlen liegen zwischen 130 und 300.

Für die vorliegenden Zwecke haben sich Naphthensäuren mit dem Siedebereich von 250 °C bis 400 °C und einer Neutralisationszahl von 180 mg KOH/g bis 230 mg KOH/g, vorzugsweise von 190 mg KOH/g bis 200 mg KOH/g, als vorteilhaft erwiesen.

- 5 Für den Einsatz als Additivkomponente für unverbleite Vergaserkraftstoffe ist es im Hinblick auf das Verbleiben des Lösungsmittels in dem Reaktionsprodukt günstig, wenn der Lösungsmittelanteil im Reaktionsgemisch 45 Masse-% bis 65 Masse-% beträgt.

Das Reaktionsgemisch enthält vorzugsweise 50 Masse-% bis 60 Masse-% Lösungsmittel, 30 Masse-% bis 35 Masse-% Naphthensäuren und 6 Masse-% bis 7 Masse-% Ätzkali. Dabei entsteht ein Produkt, das
10 etwa 4,5 Masse-% Kalium enthält.

Dieses Produkt wird vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:4 mit Detergens gemischt, wobei letzteres in der Regel als Lösung in einem Trägeröl vorliegt.

Das endgültige Additiv enthält somit durchschnittlich 0,5 Masse-% bis 1,5 Masse-% Alkalimetall.

- 15 Die Reaktionstemperatur für das erfindungsgemäße Verfahren liegt aus praktischen Gründen meist zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels, vorzugsweise in einem Bereich von 60 °C bis 80 °C.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich, daß die Reaktionskomponenten bei Raumtemperatur nur wenig miteinander reagieren, daß die Reaktion aber ab einer gewissen erhöhten Temperatur anspringt und dann unter Rühren weiter fortschreitet.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren ist wirtschaftlich, leicht durchführbar, erfordert keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen oder speziell geschultes Personal und liefert das gewünschte Produkt in 100-%iger Ausbeute.

Im folgenden sei die Erfindung anhand einiger verfahrensmäßiger Details näher erläutert.

- 25 Eigenschaften der verwendeten Naphthensäuren:

30	d ₁₅	0,95 - 0,97
	Flammpunkt	110 - 112 °C
	V ₄₀	45 - 60 mm ² /s
	NZ(roh)	180 - 200
	NZ(rein)	230
	Asche	0,075 %
35	H ₂ O	0,3 %
	Unverseifb.	16 - 18 %
	pH	3,7
	Siedebereich	250 - 400 °C

- 40 Für eine spezielle, erfindungsgemäß verwendete Naphthensäuremischung wurden folgende Werte festgestellt:

45	d ₁₅	0,967
	Flammp.	112 °C
	V ₄₀	60,12 mm ² /s
	NZ(roh)	191
	NZ(rein)	230
	Asche	0,075 %
50	H ₂ O	0,3 %
	Unverseifb.	17 %
	pH	3,7
	Siedebereich	250 - 400 °C

- 55 Bei einer Naphthensäure mit der Neutralisationszahl 195 erwies sich folgende Rezeptur als günstig:

36,29 %M Naphthensäure

7,08 %M KOH (fest)

56,63 %M n-Butylglykol

In einem anderen Versuchsansatz wurde eine Naphthensäuremischung mit einer NZ von 188 eingesetzt.
Die Rezeptur war folgende:

- 36,92 %M Naphthensäure
- 7,01 %M KOH (fest)
- 5 56,07 %M n-Butylglykol

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung der Alkalimetallkomponente eines Additivs für Kohlenwasserstoff-Produkte, insbesondere für unverbleite Ottokraftstoffe, auf der Basis von Alkalimetallnaphthenaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß im wesentlichen wasserfreies Alkalimetallhydroxid in einer Lösung der Naphthensäuren in mindestens einem (C₂-C₁₄)-Glykolether suspendiert und bis zum Verschwinden des Feststoffes unter Rühren erwärmt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion in mindestens einem (C₅-C₇)-Glykolether, vorzugsweise in n-Butylglykol, vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß technisch reines Alkalimetallhydroxid eingesetzt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetallhydroxid in gepulverter, gekörnter oder granulierter Form, vorzugsweise mit einer Korngröße von 10 µm bis 100µm, eingesetzt wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkalimetallhydroxid Kaliumhydroxid eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Naphthensäuren mit einem Siedebereich von 250 °C bis 400 °C eingesetzt werden.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Naphthensäuren mit einer Neutralisationszahl von 180 mg KOH/g bis 230 mg KOH/g, vorzugsweise von 190 mg KOH/g bis 200 mg KOH/g, eingesetzt werden.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lösungsmittelanteil im Reaktionsgemisch mindestens 45 Masse-%, vorzugsweise 45 Masse-% bis 65 Masse-% beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reaktionsgemisch 30 Masse-% bis 35 Masse-% Naphthensäuren und 6 Masse-% bis 7 Masse-% Kaliumhydroxid enthält.
- 40 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur des jeweils verwendeten Glykolethers, vorzugsweise im Bereich von 60 °C bis 80 °C, durchgeführt wird.
- 45 11. Verfahren zur Herstellung eines Additivs für Kohlenwasserstoff-Produkte, insbesondere für unverbleite Ottokraftstoffe, das vor allem als Verschleißschutz und Zündkraftverstärker dient, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Alkalimetallkomponente nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt und mit einem Detergens und gegebenenfalls mit anderen an sich üblichen Zusätzen, wie Korrosionsschutz und Dehazer, vorzugsweise als Lösung in einem Trägeröl, in einem solchen Mengen-
50 verhältnis gemischt wird, daß das hergestellte Additiv 0,5 Masse-% bis 1,5 Masse-% Alkalimetall enthält.