

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 153225 B

(21) Patentansøgning nr.: 4461/82

(51) Int.Cl.⁴ C 10 L 1/08

(22) Indleveringsdag: 08 okt 1982

(41) Alm. tilgængelig: 11 apr 1983

(44) Fremlagt: 27 jun 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 okt 1981 DE 3140382

(71) Ansøger: *VEBA OEL AKTIENGESELLSCHAFT; Pawikerstrasse 30; 4660 Gelsenkirchen-Buer, DE

(72) Opfinder: Hartmut *Bruderreck; DE, Guenter *Deiningen; DE, Klaus *Gottlieb; DE, Friedel-Heinrich *Wehmeier; DE, Manfred *Haselhorst; DE, August-Wilhelm *Preuss; DE

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Dieselbrændstof

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 1877/82 (freml. skrift nr. 148941)

(57) Sammendrag:

4461-82

Et dieselbrændstof indeholder en eller flere ethere med den almene formel $R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$, hvori R_1 og R_2 hver betyder aliphatiske carbonhydridgrupper med 1-4 carbonatomer, og R_2 også kan betyde hydrogen. Tilsætningsmængden andrager især 2-50 rumfangsprocent, fortrinsvis 5-25 rumfangsprocent af to eller flere af følgende ethere: methyl-tert-butylether, methyl-tert-amylether, isopropyl-tert-butylether, sek-butyl-tert-butylether, methyl-tert-2,3-dimethylbutylether og methyl-tert-2-methylpentylether. Dieselbrændstoffet kan yderligere indeholde 2-40 rumfangsprocent, fortrinsvis 5-25 rumfangsprocent, alkoholer med 1-4 carbonatomer i molekylet.

I forhold til sædvanlige dieselbrændstoffer opnås herved forbedrede forbrændingsegenskaber og dermed en højere nyttedydelse samt en formindskelse af mængderne af skadelige stoffer i udstødningsgassen. De anvendte tilsætningsstoffer er enten let tilgængelige eller kan let fremstilles i de tilstrækkelige mængder af den industri, der beskæftiger sig med jordolieprodukter.

DK 153225 B

Med henblik på at formindske røg- og soddannelse i dieselmotorer er det kendt at tilsætte dieselbrændstoffet ethere, især i blanding med salte af organiske syrer med metaller fra det periodiske systems II.hovedgruppe, navnlig af bari-
5 um. Som ethere er det først og fremmest blevet foreslået at anvende mono- og di-alkylethere af glycoler, navnlig mono- og dimethylethere af ethylenglycol. Disse tilsætninger er behæftet med den ulempe, at deres fremstilling er særdeles krævende og deres sodforminskende og udstødningsgas-
10 reducerende virkning er kun ringe. Tillige er der en risiko for belastning af miljøet ved udslip af cadmium, barium og strontium.

Endvidere er det kendt at drive dieselmotorer med blandinger af alkoholer og ethere. Som alkoholer er methanol, ethanol,
15 n-propanol og n-butanol blevet foreslået. Blandinger af dimethylether og methanol foretrækkes. Ved disse blandinger har det vist sig nødvendigt at tilføre de to bestanddele særskilt til cylinderen, f.eks. via indsugningsluften og gennem de sædvanlige indsprøjtningspumper. Ydermere er brænd-
20 værdien i forhold til grundkomponenten, dieselbrændstof, formindsket med mere end halvdelen, og de for disse blandinger karakteristiske cetantal som mål for villigheden til at tænde er kraftigt forringet om ikke utilstrækkelig, til at en dieselmotor af den i handelen almindeligt forekommende art
25 skal kunne løbe jævnt.

Ved den foreliggende opfindelse undgås disse vanskeligheder og ulemper ved de kendte etherholdige dieselbrændstoffer, og dieselbrændstoffet ifølge opfindelsen udmærker sig ved
et i forhold til de sædvanlige dieselbrændstoffer forbedret
30 forbrændingsforløb og dermed en forhøjet nyttig ydelse og en formindsket afgivelse af skadelige stoffer fra de motorer, der drives med dette brændstof.

Disse fordele og andre fordele, der fremgår af den efterfølgende beskrivelse, opnås ifølge opfindelsen ved tilsætning af en eller flere ethere med den almene formel

$R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$ til dieselbrændstoffet, idet R_1 og R_2 hver betyder en methyl-, ethyl-, n-propyl-, 2-propyl-, 1-butyl- eller 2-butylgruppe, idet R_2 også kan betyde hydrogen. R_1 og R_2 kan være ens eller forskellige. Særligt anvendelige er methyl-tert-butylether (2-methoxy-2-methylpropan), methyl-tert-amylether (2-methoxy-2-methylbutan), isopropyl-tert-butylether (2-(2'-propoxy)-2-methylpropan), sek-butyl-tert-butylether (2-(2'-butoxy)-2-methylpropan), methyl-tert-2,3-dimethylbutylether (2-methoxy-2,3-dimethylbutan) og methyl-tert-2-methylpentylether (2-methoxy-2-methylpentan). Der foretrækkes etherblandinger, som indeholder en af de nævnte ethere i op til 90 rumfangsprocent. Især andrager indholdet af tilsætningen af methyl-tert-butylether 5-50 rumfangsprocent, af methyl-tert-amylether 5-50 rumfangsprocent, af isopropyl-tert-butylether 5-50 rumfangsprocent, af sek-butyl-tert-butylether 5-50 rumfangsprocent, af methyl-tert-2,3-dimethylbutylether 5-50 rumfangsprocent og af methyl-tert-2-methylpentylether 5-50 rumfangsprocent.

Det er ganske vist kendt, jf. f.eks. DK-patentskrift nr. 148.941, at tilsætte de ovennævnte ethere, navnlig methyl-tert-butylether, til karburatorbrændstoffer, dvs. brændstoffer til motorer med gnisttænding og anden "fremmedtænding". Heraf kan der imidlertid ikke drages nogen slutning vedrørende disse ethers egnethed som tilsætningsstoffer til dieselbrændstoffer. For det første er ved dieselmotorer brændstoffets bankefasthed ikke af væsentlig betydning, og for det andet er det ved dieselbrændstoffer en nødvendig egenskab, at de udviser en bestemt selvtændingsevne, en vis fordampningshastighed samt gode opløsningsegenskaber.

De gunstige virkninger indtræder allerede ved relativt små tilsætningsmængder på 2, fortrinsvis 5, rumfangs-%, af etherblandingen til dieselbrændstoffet. De ethere, der ifølge opfindelsen skal tilsættes dieselbrændstoffet, kan ved enkle processer fremstilles ud fra de under normale betingelser gasformige eller letflygtige carbonhydrider, der

fremkommer ved udvindingen og forarbejdningen af jordolie, og tilvejebringes i store mængder. Det er derfor fuldt ud muligt at fremstille dieselbrændstof med tilsætningerne ifølge opfindelsen, der består af etherblandinger op til 40, fortrinsvis op til 25 rumfangsprocent.

Sædvanligt dieselbrændstof indeholder cycloparaffiner og flerkernede aromater, som ved forbrændingen er tilbøjelige til at danne sodpartikler. For at undgå overskridelse af et foreskrevet røgtal (sodtal, smoke unit) er det nødvendigt at tilføje en overskudsluft udover hvad der svarer til det støkiometriske forhold mellem brændstof og luft, hvorved den maksimale energimængde, der kan frigøres for hver masseenhed dieselbrændstof, bliver forringet. Ved ethertilsætningen ifølge opfindelsen opnås en kraftig sænkning af soddannelses-
tallet, hvorved det er muligt at nedsætte overskuds-
luftmængden. Dette fører til en forøgelse af virkningsgraden og dermed af motorens nytteydelse ved forhøjet middeltryk. Tillige formindskes den absolutte udstødningsgasmængde og afgivelsen af skadelige stoffer, navnlig af NO_x . Ydermere udmærker den i formindsket koncentration afgivne sod sig ved, at de ekstraherbare kræftfremkaldende andele af polycykliske aromater er formindsket i betydelig grad.

Eftersom de som tilsætningsstoffer anvendte ethere er praktisk taget svovlfrie, formindskes også dieselbrændstoffets svovlindhold. Den formindskede tilbøjelighed til røgdannelse, og det lavere SO_2 -indhold medfører en mindre forurening af motorolien og dermed en forlængelse af dennes levetid.

De etherblandinger, der ifølge opfindelsen er tilsat dieselbrændstoffet, kan endvidere tjene som opløsningsformidlere for alkoholer, især methanol og ethanol. De gør det muligt at tilsætte alkoholer med 1-4 carbonatomer, f.eks. methanol, ethanol, isopropanol, butanol, sek-butanol og tert-butanol hver for sig eller blandet, endda med et lille indhold af vand, til dieselbrændstoffet, idet brændstoffets alkoholindhold andrager fra 2-40, fortrinsvis fra 5-25 rumfangsprocent. Herved er det f.eks. muligt at tilsætte alkoholer,

der er udvundet af biomasse, i større mængder til dieselolie.

Når der udover ethere ifølge opfindelsen tilsættes alkoholer, skal der drages omsorg for, at brændstoffets indhold af carbonhydrider andrager mindst 40, fortrinsvis mere end 50 rumfangsprocent.

Ganske vist er det kendt at blande dieselbrændstoffer med alkoholer under anvendelse af opløsningsformidlere. De opløsningsformidlere, som hidtil er blevet foreslået til dette formål, skal imidlertid fremstilles ved en krævende proces, og de er derfor ikke uden videre tilgængelige i de fornødne større mængder. Desuden mangler de stoffer, som hidtil er kommet i betragtning som opløsningsformidlere, den egenskab, at de kan påvirke dieselbrændstoffets forbrændingsforløb i gunstig retning, således som det er tilfældet med etherne ifølge opfindelsen.

Eksempler

Som blandingskomponenter til fremstilling af brændstoffet ifølge opfindelsen og som basis for sammenligningsforsøgene er der anvendt et på markedet almindeligt forekommende dieselbrændstof med de i tabel 1 angivne egenskaber.

Tabel 1

Specifik vægt	0,830 g/ml
Flammepunkt	80°C
Viskositet	4,46 mm ² /s
Svovlindhold	0,23 vægtprocent
Brændværdi	42,9 MJ/kg
Kogning: beg. - slut	199°C - 353°C
Destillationsrest	1,5 rumfangsprocent
Cetantal	56,5

Ud fra grundkomponenten og tilsætning af ether og alkohol blev de i tabel 2 angivne otte dieselbrændstoffer ifølge opfindelsen fremstillet ved blanding, og disse brændstoffer udviser de i tabel 2 angivne egenskaber.

5

Tabel 2

Eks.	Brændstofsammen- sætning, rumfangs-%	Sp.vægt g/ml	Svovl Vægt- %	Visko- sitet mm ² /sek.	Brænd- værdi H _u MJ/kg	Cetan- tal
1	50 DB + 50 B ₁	0,793	0,12	1,53	39,87	40*
2	43 DB + 32 B ₁ + 25 M	0,798	0,10	1,69	35,24	-
3	50 DB + 25 B ₁ + 25 E	0,804	0,12	2,05	37,19	45*
10	4 90 DB + 10 B ₁	0,821	0,21	3,43	42,46	49,5
5	78,5 DB + 16,5 B ₁ + 5 M	0,815	0,18	2,70	40,91	41,0
6	81 DB + 14 B ₁ + 5 E	0,817	0,19	2,94	41,11	42,0
7	50 DB + 50 B ₂	0,778	0,11	1,78	40,43	45*
15	8 90 DB + 10 B ₂	0,822	0,21	3,50	42,38	49,5

Heri betyder:

DB: Grundkomponent ifølge tabel 1,

B₁: Blanding af 90 rumfangsprocent methyl-tert-butylether, isopropyl-tert-butylether, sek-butyl-tert-butylether

20 (i rumfangsforholdet 1:1:1) og 10 rumfangsprocent methanol, isopropanol, sek-butanol (i rumfangsforholdet 1:1:1),

B₂: sek-butyl-tert-butylether,

M: Methanol,

E: Ethanol.

25 * Ved bestemmelse af cetantallet blev der til brændstofferne ifølge eksempel 1, 3 og 7 som tændingsfremskyndere tilsat 0,5, 3,5 henholdsvis 2,0 vægtprocent (beregnet på brændstoffet) di-sek-butyl-para-phenyldiamin.

- Forsøgene med sammenligning af dieselbrændstofferne ifølge opfindelsen med det i handelen almindelige brændstof blev foretaget med i handelen sædvanlige dieselmotorer (Daimler Benz type 240 D og VW type Golf D). For at gøre det muligt
- 5 at sammenligne måleresultaterne blev ydelsen således indstillet med faste omdrejningstal (4400 henholdsvis 4800 min^{-1}) ved anvendelse af de forskellige blandinger, at den ydelse, der skulle opnås, med basis-dieselbrændstoffet, blev opnået.
- 10 Bosch-tallet (BZ) som mål for udstødningsgassværtningen og det specifikke energiforbrug blev bestemt ved hjælp af en Daimler-Benz-motor type 240 D ved 4400 min^{-1} og en ydelse på 47,3 kW. I tabel 3 er Bosch-tallet og det specifikke energiforbrug for basis-dieselbrændstoffet (0) og blandingerne ifølge
- 15 eksempel 1-8 stillet sammen.

Tabel 3

Eks.	BZ	Specifikt energiforbrug MJ/kWh
	0	2,1
	1	1,2
20	2	0,8
	3	0,8
	4	1,3
	5	1,4
	6	1,1
25	7	0,9
	8	1,4

- Af tabel 3 vil det kunne ses, at der er opnået forbedringer i Bosch-tallet som mål for soddannelsen op til 62% i forhold til konventionelt dieselbrændstof. Allerede blandinger, hvis
- 30 indhold af bestanddelene ifølge opfindelsen kun andrager 10 rumfangsprocent, udviser Bosch-tal, der er formindsket med op til 38%.

Desuden viser det sig, at det specifikke energiforbrug - til trods for at blandingerne ifølge opfindelsen har lavere brændværdier - er lige så godt eller i de fleste tilfælde lavere end ved anvendelse af basis-dieselbrændstoffet.

- 5 NO_x-værdierne i udstødningsgassen blev undersøgt ved hjælp af en normal VW-motor af typen Golf D ved en ydelse på 31,4 kW ved 4800 min⁻¹. Resultaterne er vist i tabel 4.

Tabel 4

	Brændstof	NO _x (ppm)
10	0	500.
	1	370*
	2	440*
	3	430*
	4	470
15	5	410
	6	450
	7	380
	8	500

- * Blandingerne ifølge eksempel 1, 2 og 3 indeholdt som tændingsfremskyndende middel 1,0, 2,5 henholdsvis 1,5 rumfangsprocent (beregnet på basis af det samlede brændstof) di-sek-butyl-para-phenyldiamin.
- 20

- Af tabel 4 kan det udledes, at brændstoffet ifølge opfindelsen giver en formindskelse af nitrogenoxid-koncentrationen i udstødningsgassen op til 26% i forhold til det normalt kommercielt tilgængelige dieselbrændstof.
- 25

P A T E N T K R A V

1. Dieselbrændstof på hydrocarbonbasis med eller uden indhold af alkoholer, kendetegnet ved, at det indeholder en
5 eller flere ethere med den almene formel $R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$,
hvor R_1 og R_2 hver betyder en methyl-, ethyl-, 1-propyl-,
2-propyl-, 1-butyl- eller 2-butylgruppe, og R_2 også betyder
hydrogen.
2. Dieselbrændstof ifølge krav 1, kendetegnet ved, at
10 det indeholder 2-50 rumfangs-% af en tilsætning, der består
af
0-90 rumfangs-% methyl-tert-butylether,
0-90 rumfangs-% methyl-tert-amylether,
0-90 rumfangs-% isopropyl-tert-butylether,
15 0-90 rumfangs-% sek-butyl-tert-butylether,
0-90 rumfangs-% methyl-tert-2,3-dimethylbutylether,
0-90 rumfangs-% methyl-tert-2-methylpentylether.
3. Dieselbrændstof ifølge krav 1 eller 2, kendetegnet
ved, at det indeholder 5-25 rumfangs-% af etherblandingen.
- 20 4. Dieselbrændstof ifølge krav 1-3, kendetegnet ved,
at tilsætningen for 5-50 rumfangs-%'s vedkommende består af
methyl-tert-butylether.
5. Dieselbrændstof ifølge krav 1-3, kendetegnet ved,
at tilsætningen for 5-50 rumfangs-%'s vedkommende består af
25 methyl-tert-amylether.
6. Dieselbrændstof ifølge krav 1-3, kendetegnet ved,
at tilsætningen for 5-50 rumfangs-%'s vedkommende består af
isopropyl-tert-butylether.

7. Dieselbrændstof ifølge krav 1-3, kendetegnet ved, at tilsætningen for 5-50 rumfangs-%'s vedkommende består af sek-butyl-tert-butylether.
- 5 8. Dieselbrændstof ifølge krav 1-3, kendetegnet ved, at tilsætningen for 5-50 rumfangs-%'s vedkommende består af methyl-tert-2,3-dimethylbutylether.
9. Dieselbrændstof ifølge krav 1-3, kendetegnet ved, at tilsætningen for 5-50 rumfangs-%'s vedkommende består af
10 methyl-tert-2-methylpentylether.
10. Dieselbrændstof ifølge krav 1-9, kendetegnet ved, at tilsætningen indeholder methyl-tert-butylether, isopropyl-tert-butylether og sek-butyl-tert-butylether i et indbyrdes rumfangsforhold på ca. 1:1:1.
- 15 11. Dieselbrændstof ifølge krav 1-10, kendetegnet ved, at det indeholder 2-40 rumfangs-% alkoholer med 1-4 carbon-atomer i molekylet.
12. Dieselbrændstof ifølge krav 11, kendetegnet ved, at det indeholder 5-25 rumfangs-% alkohol.