



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 599 T2** 2007.05.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 230 327 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 599.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/02626**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 948 084.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/016257**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C10L 1/14 (2006.01)**
C10L 10/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9920587	01.09.1999	GB
9925983	02.11.1999	GB
9925982	02.11.1999	GB
9926432	08.11.1999	GB
0011064	08.05.2000	GB

(73) Patentinhaber:

**The Associated Octel Co. Ltd., Ellesmere Port,
Cheshire, GB**

(74) Vertreter:

**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**MULQUEEN, Simon Christopher, Stony Stratford,
Milton Keynes, MK11 1BT, GB; VINCENT, Matthew,
Great Horwood, Bucks, MK17 0RH, GB; COOK,
Stephen Leonard, Vicar's Cross, Chester CH3 5JR,
GB**

(54) Bezeichnung: **BRENNSTOFFZUSATZ ZUR VENTILSITZRÜCKSCHLAGVERHINDERUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft Additive für Kraftstoff, diese enthaltende Kraftstoffzusammensetzungen und deren Verwendung. Insbesondere betrifft die Erfindung Additive, die bei der Verhinderung eines Phänomens, welches Fachleuten auf dem Gebiet als Auslaßventilsitzverschleiß (VSR) gut bekannt ist, effektiv sind.

[0002] Metall- oder Metall enthaltende Additive werden seit vielen Jahren in Kraftstoffzusammensetzungen eingearbeitet. Die Additive können eine Reihe von Auswirkungen auf den Kraftstoff bereitstellen. Von bestimmten Additiven ist bekannt, daß sie die Verbrennungseigenschaften des Kraftstoffs verbessern; beispielsweise können bestimmte Additive die Oktanzahl von Erdölbrennstoffen erhöhen. Die Additive können auch während der Verbrennung, insbesondere während der Verbrennung in einem Verbrennungsmotor, eine Wirkung bereitstellen. Beispielsweise können Metall- oder Metall enthaltende Additive während der Verbrennung Metall oder Metallverbindungen auf der Oberfläche eines Verbrennungsmotors abscheiden. Insbesondere können Metall oder Metallverbindungen auf den Ventilen oder Ventilsitzen eines Verbrennungsmotors Ablagerungen bilden. Solche Ablagerungen können diese Komponenten des Motors vor betriebsbedingtem Verschleiß schützen; beispielsweise können die Ablagerungen die Ventilsitze vor Abrieb und dem daraus resultierenden Verschleiß schützen.

[0003] Es gibt eine über viele Jahre reichende beträchtliche Geschichte technischer Dokumente, die Lehren zu den Ursachen und zu Mitteln zur Verhinderung von VSR beinhalten.

[0004] In einem in den Transactions for 1930 and 1931 veröffentlichten Dokument der Society of Automotive Engineers, Inc. of the United States of America beschreibt A. T. Colwell die Probleme des Betriebs von Motoren mit Auslaßventilsitzen aus Gußeisen unter Bedingungen einer hohen Belastung. Diese betrafen häufig Lastwagen mit Benzinmotoren und Omnibusse auf Langstreckenautobahnen. Die auftretenden Betriebsprobleme konzentrieren sich auf die Bildung extrem harter Auswüchse oder Knötchen auf der Oberfläche des Auslaßventils, wo dieses mit dem Ventilsitz in Kontakt ist. Das Vorhandensein dieser harten Knötchen führt zu einem raschen Verschleiß oder Abrieb des Sitzes, insbesondere bei hohen Temperaturen des Auslaßventils, wie sie beim Fahren unter Bedingungen einer anhaltend hohen Geschwindigkeit anzutreffen sind.

[0005] Colwell beschreibt das gesamte Phänomen des VSR genau und mit weitreichendem Einblick in den wahrscheinlichen Mechanismus des Verschleißprozesses und dessen mögliche Lösung. Er sagt: "Es gibt mehrere Möglichkeiten, bei diesem Zustand (bezugnehmend auf VSR) Abhilfe zu schaffen, ... In vielen Fällen wird allein die Verwendung von Ethylbenzin (welches Tetraethylblei enthält) dem Ärger ein Ende setzen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Produkte der Verbrennung von Ethylbenzin eine dünne Beschichtung auf dem Ventilsitz bilden, die als Isolierstoff zwischen Ventil und Block wirkt." Über viele Jahrzehnte hinweg lieferte die Verwendung von Tetraethylblei enthaltendem Benzin einen nahezu vollständigen Schutz vor VSR. Das Einstellen der Aufnahme von Tetraethylblei in Benzin resultierte jedoch in einer Suche nach alternativen Kraftstoffadditiven, die einen Schutz vor VSR in Gußeisenmotoren bereitstellen können.

[0006] Viele Forscher haben seither die Rolle, die metallische Kraftstoffadditive bei der Bereitstellung eines Schutzes vor VSR in Benzinmotoren spielen, betont. Barker schlug in seinem Dokument C291/73, vorgestellt bei der Tribotechnik-Konferenz I. Mech. E. in London im Jahre 1973, eine Erklärung für den Schutz durch Bleiadditive vor. Die Erklärung ist ähnlich derjenigen, die in dem Dokument von Colwell vorgeschlagen wurde; sie betrifft die Bildung eines dünnen Films zwischen dem Auslaßventil und seinem Sitz. Es wird angenommen, daß Metallsalze, typischerweise Oxide, ein festes Schmiermittel mit hohem Schmelzpunkt bilden und bereitstellen, welches den Kontakt von Metall zu Metall verhindert.

[0007] In seinem Dokument zu der Konferenz aus dem Jahre 1973 gibt Barker Hinweise auf die Auswirkungen verschiedener metallischer Kraftstoffadditive bei der Verhinderung von VSR in Benzinmotoren. Die betrachteten Metalle umfassen Blei, Zink, Eisen, Natrium und Vanadium. Blei mit einer Verarbeitungsrate von 13,0 mg Pb/l war sehr effektiv beim Verhindern von VSR, gefolgt von Zink, Vanadium, Natrium und Eisen. Alle letztgenannten Metalle waren deutlich weniger effektiv als Blei, obwohl sie mit einer Metallverarbeitungsrate von 18,5 mg M/l zugegeben wurden, wobei M das getestete Metall bezeichnet. Untersuchungen von verschleißbedingten Ablagerungen zeigten, daß Eisenoxide auf dem Ventilsitz vorhanden waren. Diese aggressiven Materialien standen mit dem Verschleißprozeß selbst in Verbindung, was darauf hindeutet, daß das Vorliegen von Eisen in dem Benzin einem Schutz vor VSR nicht unbedingt zuträglich ist. Die relativ schlechte Leistung von Eisen als Additiv zum Schutz vor VSR stimmt mit dieser Ansicht überein.

[0008] Ein späteres Dokument betreffend das Thema Additive zum Schutz vor VSR von McArragher et al., vorgestellt anlässlich einer Konferenz des Coordinating European Council in Birmingham im Jahre 1993, betraf die Verwendung einer Reihe chemischer Komponenten, einschließlich Phosphor und Alkalimetallen. Es wurde gezeigt, daß Phosphorverbindungen verschiedener Art ein signifikantes Maß an Schutz vor VSR bieten. In dem Dokument wird auch erwähnt, daß Phosphorverbindungen beim Verhindern von Ablagerungen auf Zündkerzen vorteilhaft sind. Zusätzlich zeigte das Dokument, daß Kalium bei einer Verarbeitungsrate von etwa 10 mg K/kg ein begrenztes, jedoch akzeptables Maß an Schutz für Ventilsitze in Benzinmotoren bereitstellt. In dem Dokument von McArragher wird bestätigt, daß Phosphor im Vergleich zu Kalium ein höheres Maß an Schutz vor Ventilsitzverschleiß liefert. Dennoch wurde nachfolgend in vielen Ländern Europas Kalium in kommerziell vertriebenem Kraftstoff für Fahrzeuge, die zuvor mit verbleitem Benzin betrieben wurden, verwendet, um einen Schutz vor VSR bereitzustellen. Die Leistungsfähigkeit dieses metallischen Additivs ist Fachleuten auf dem Gebiet gut bekannt. In ähnlicher Weise sind seine Beschränkungen als Additiv zum Schutz vor VSR Fachleuten in der Industrie gut bekannt.

[0009] Ferrocen ist ein gut bekanntes metallisches Kraftstoffadditiv mit einer signifikanten Fähigkeit, die Oktanqualität in unverbleitem Benzin zu steigern. Es wird in Raffinerien als Additiv zum Einstellen der Oktanzahl verwendet, um die Oktanqualität von Benzin zu verbessern, damit dieses die Spezifikationen zur Oktanqualität von Benzin einhält. Die Leistungsfähigkeit dieses Produkts als Additiv zum Schutz vor VSR wurde von Barker erforscht, wie oben diskutiert, und es stellte sich heraus, daß sie bei einer Verarbeitungsrate von 18,5 mg Fe/Liter, was 25 mg Fe/kg entspricht, relativ schlecht ist. Zu Zwecken der Verbesserung der Oktanqualität wird in Form von Ferrocen zugegebenes Eisen typischerweise mit einer Verarbeitungsrate von 9 mg Fe/kg verwendet. Es wird erwartet, daß diese Verarbeitungsrate des Additivs einen sehr eingeschränkten Schutz vor VSR liefert. Es kann gezeigt werden, daß dies tatsächlich der Fall ist.

[0010] Der Mechanismus zum Schutz vor VSR aus dem Phosphoradditiv Valvemaster beruht auf der Bildung von P_2O_5 im Motor. Es kommt zu Ablagerungen zwischen dem Auslaßventil und seinem Sitz, was den Metall-zu-Metall-Kontakt verhindert, der zu Erosion oder Abrieb des Ventilsitzes führt. Die Abscheidung solcher schützender Ablagerungen wurde postuliert, wie es früher von Colwell im Jahre 1931 und von Barker im Jahre 1973 beschrieben wurde. Die Verbrennungsprodukte von PLUTOcen[®] sind Eisenoxide, bei denen es sich um leicht aggressive Materialien handelt, von denen nicht erwartet wird, daß sie einen Schutz vor VSR bereitstellen.

[0011] Die Anmelder der vorliegenden Erfindung haben eine Zusammensetzung ermittelt, die die Verhinderung/Hemmung von Ventilsitzverschleiß (VSR) ermöglicht.

[0012] In einem ersten Aspekt wird die Verwendung einer Zusammensetzung zum Verhindern und/oder Hemmen von Ventilsitzverschleiß eines Verbrennungsmotors bereitgestellt, wobei die Zusammensetzung (i) eine Kaliumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumsulfonaten, Kaliumcarboxylaten und Gemischen davon, und (ii) ein Ferrocen und/oder ein substituiertes Ferrocen umfaßt.

[0013] In einem zweiten Aspekt wird eine Kraftstoffadditivzusammensetzung bereitgestellt, welche (i) eine Kaliumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumsulfonaten, Kaliumcarboxylaten und Gemischen davon, und (ii) ein Ferrocen und/oder ein substituiertes Ferrocen umfaßt.

[0014] Die Zusammensetzung liegt in einer Menge vor, mit der die gewünschte Verbesserung der Verbrennungseigenschaften und die Verhinderung von Ventilsitzverschleiß bereitgestellt werden können.

[0015] VSR ist die Abkürzung von Ventilsitzverschleiß. In diesem Kontext bedeutet der Begriff allgemein den Ventilsitzverschleiß in einem Verbrennungsmotor, wie einem Benzinmotor/Ottomotor.

[0016] Das Eisen und/oder die Eisenverbindung kann mit Kalium und/oder einer Kaliumverbindung kombiniert werden, und es sind unerwartete Vorteile zu beobachten. Es ist gut bekannt, daß die VSR verhindernde Leistung von Kalium mit einer Metallverarbeitungsrate von 8 mg K/kg mittelmäßig ist. Wir haben jedoch herausgefunden, daß die Kombination der beiden Metalle, wenn sie mit Eisen in der Form von Ferrocen, dessen VSR verhindernde Leistung schlecht ist, wie es oben beschrieben wurde, kombiniert werden, ein Maß an Schutz vor VSR bereitstellt, welches überraschend und unerwartet ist. Zudem steigert die Kombination von Kalium mit Ferrocen die Oktanqualität des Gemischs, zu dem die Kombination zugegeben wird.

[0017] Zusätzlich zu dem beträchtlichen Vorteil eines verbesserten Schutzes vor VSR, der unerwarteterweise durch die Kombination von Eisen und Kalium erzielt wird, sind bestimmte zusätzliche Vorteile zu beobachten.

[0018] Die so verfügbaren niedrigeren Verarbeitungsraten gestatten einen angemessenen Schutz vor VSR mit Metallverarbeitungsraten, bei denen es weniger wahrscheinlich ist, daß sie Probleme im Hinblick auf Fälle von Ablagerungen auf Zündkerzen oder dem allgemeinen Aufbau von Ablagerungen innerhalb des Zylinders verursachen. Weiterhin werden jegliche durch Alkalimetalle induzierte Korrosionsrisiken minimiert.

[0019] Häufig wird in Bezug auf die Auswirkungen von Additiven zum Schutz vor VSR auf 3-Wege-Katalysatoren oder die zu deren Steuerung verwendeten Lambda-Sensoren eine fehlgeleitete Besorgnis zum Ausdruck gebracht. Jedes mit einem 3-Wege-Katalysator ausgerüstete Fahrzeug ist für einen Betrieb mit unverbleitem Kraftstoff ausgestaltet und daher mit gehärteten Ventilsitzen ausgestattet. Es erfordert kein VSR-Additiv im Kraftstoff, und die Verteilerdüsen sind so ausgestaltet, daß Fehlzündungen vermieden werden, die somit nur dann auftreten können sollten, wenn ein später hinzugefügtes Additiv in unangemessener Weise verwendet wird. Wenn das Additiv eine Kombination aus Eisen und Phosphor enthält, können aufgrund des reduzierten Phosphorgehalts der Kombination ein Schutz vor VSR und verschiedene weitere Vorteile erzielt werden, die mit einer weiteren Reduzierung dieses bereits geringen Risikos einhergehen.

[0020] Es wird angenommen, daß die Additivkombination(en) durch die Abscheidung schmierender dünner Filme bei hohen Temperaturen auf und um die Ventilfläche und den Ventilsitz herum wirken. Ohne durch die Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, daß der Mechanismus (die Mechanismen), der (die) die Additivkombinationen so erfolgreich macht (machen), in folgendem besteht:

- Die katalytische Oxidation von kohlenstoffhaltigem Material verhindert die Ansammlung von Ablagerungen,
- Reaktionen, die zur Ablagerung von kohlenstoffhaltigem Material führen, werden unterdrückt,
- ansonsten schädliche Ablagerungen werden weich und bröckelig gemacht.

KALIUM

[0021] Vorzugsweise ist das Kalium und/oder die Kaliumverbindung eine Kaliumverbindung.

[0022] Ein sehr breiter Bereich von Verbindungen wurde als geeignete Mittel zur Bereitstellung von Alkalimetallen, insbesondere Kalium, in einer geeigneten, in Benzin löslichen Form zur Verwendung als VSR-Additive geltend gemacht.

[0023] Die verwendeten Kaliumsalze können sauer, neutral oder alkalisch (d.h. überalkalisiert, hyperalkalisiert oder superalkalisiert) sein.

[0024] Saure Salze können mit einem Überschuß von organischer Säure gegenüber Kalium hergestellt werden, neutrale Salze setzen im wesentlichen stöchiometrische Mengen von Säure und Base um, und alkalische Salze enthalten einen Überschuß an Kationen und werden typischerweise durch "Einblasen" einer Suspension einer Metallbase in eine Lösung einer organischen Säure mit gasförmigem CO₂ hergestellt.

[0025] In Aspekten der vorliegenden Erfindung können kolloidale Suspensionen anorganischer Salze von Kalium verwendet werden.

[0026] Geeignete organische Säuren zur Verwendung bei der Herstellung der Kaliumverbindung werden in der WO 87/01126 von Johnston et al. ausführlich besprochen. Diese umfassen Schwefelsäuren, Carbonsäuren und Phosphorsäuren.

[0027] Einige Arbeiter haben ihre Besorgnis darüber zum Ausdruck gebracht, daß eine Vergiftung des Katalysators die Nützlichkeit der Phosphorsäuren einschränken kann.

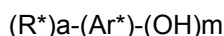
[0028] In einem Aspekt wird die Kaliumverbindung aus einer Schwefelsäure hergestellt.

[0029] Schwefelsäuren umfassen Sulfon-, Sulfamid-, Thiosulfon-, Sulfen-, Sulfin-, teilveresterte Schwefel-, schweflige und Thioschwefelsäure. Die Schwefelsäuren können aliphatisch oder aromatisch sein, einschließlich mono- oder polynukleäre aromatische Säuren oder cycloaliphatische Verbindungen. Sulfonate von Nebenprodukten der Detergensherstellung sind ebenfalls häufig anzutreffen.

[0030] Carbonsäuren umfassen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische ein- und mehrwertige Carbonsäuren, Naphthen-, Alkyl- oder Alkenylcyclopentan- und Hexansäure und die entsprechenden aromatischen Säuren. Verzweigt-kettige Carbonsäuren, einschließlich 2-Ethylhexansäure und Propylentetramer-sub-

stituierte Maleinsäuren können ebenfalls verwendet werden. Carbonsäurefraktionen, die verschiedene gemischte Kohlenwasserstoffketten aufweisen, wie Tallöl und Terpentinharze, sind ebenfalls anzutreffen.

[0031] Salze von Phenolen (allgemein bezeichnet als Phenate) können verwendet werden. Diese haben die allgemeine Formel:



wobei R^* eine aliphatische Gruppe mit 4 bis 400 C-Atomen ist, a eine ganze Zahl von 1–4 ist, Ar^* ein mehrwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffkern mit bis zu 14 C-Atomen ist und m eine ganze Zahl von 1–4 ist, mit der Maßgabe, daß von den R^* -Gruppen wenigstens etwa 8 C-Atome pro Säureäquivalent bereitgestellt werden. Die R^* -Gruppen können substituiert sein, mit der Maßgabe, daß dies nicht den wesentlichen Kohlenwasserstoffcharakter der Gruppen verändert.

[0032] Phosphorsäuren können ebenfalls verwendet werden, wie beispielsweise die Phosphon- und Thio-phosphonsäuren, die durch Umsetzen von P_2S_5 mit Erdölfraktionen, wie Brightstock, oder mit polymeren Materialien, hergestellt aus C_2 - bis C_6 -Monoolefinen, wie Polybutenen, hergestellt werden. Eine geeignete Technik zur Herstellung einer Reihe von Phosphoradditiven wird in der WO 87/01126 beschrieben.

[0033] Die EP 207 560 und die EP 555 006 beschreiben eine Reihe von Bernsteinsäurederivaten, die an wenigstens einem der Alpha-Kohlenstoffatome mit einer C_{20} - bis C_{200} -Hydrocarbylgruppe substituiert sind und optional durch einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen mit dem anderen Alpha-Kohlenstoffatom verbunden sind. Solche Derivate können durch Umsetzen einer Carboxylgruppe mit einem Alkohol oder einem Amin unter Herstellung des Hemiesters bzw. des Amids weiter derivatisiert werden.

[0034] Bevorzugte Säuresalze sind die Salze von Kalium mit den Bernsteinsäurederivaten, wie sie unmittelbar oben beschrieben wurden, oder von Alkylbenzonsulfonsäuren, insbesondere Dodecylbenzonsulfonsäure, aus der Detergengerstellung.

[0035] Bevorzugte neutrale Salze sind überalkalisierte Salze. Salze, die einer Extraktion in die wäßrige Phase standhalten, sind bevorzugt.

[0036] Die Alternative der Bereitstellung einer kraftstoffstabilen kolloidalen Suspension eines Metallsalzes mit einer mittleren Teilchengröße von 1 Mikrometer, vorzugsweise 0,5 Mikrometern oder weniger, ist in der US-A-5,090,966 von Crawford et al. beschrieben. Eine Emulsion einer Lösung eines geeigneten Metallsalzes, wie Kaliumborat, -carbonat, -bicarbonat oder -acetat, wird hergestellt; optional wird sie unter Verwendung eines Emulgiermittels in etwas Trägeröl hergestellt. Das Lösungsmittel wird dann typischerweise durch Erhitzen bei gleichzeitigem schnellem Schütteln entfernt. In dem Patent werden geeignete in situ-Verfahren zur Herstellung von Metallboratprodukten, bevorzugten Trägerölen und bevorzugten Emulgiermitteln beschrieben. Solche kolloidalen Suspensionen sind auch bevorzugte Quellen für Kalium zur Verwendung gemäß der Erfindung.

[0037] Gemische von irgendwelchen oder allen der oben genannten Säuren können eingesetzt werden, um eine in Kraftstoff lösliche und stabile Quelle für Kaliumionen bereitzustellen. Kaliumionen können als Gemisch aus Quellen in Form von Lösungen oder kolloidalen Suspensionen verwendet werden.

EISEN

[0038] Vorzugsweise ist das Eisen und/oder die Eisenverbindung eine Eisenverbindung.

[0039] Vorzugsweise ist die Eisenverbindung ein Ferrocen und/oder ein substituiertes Ferrocen.

[0040] Vorzugsweise ist die Eisenverbindung ein Eisenkomplex, ausgewählt unter Dicyclopentadienyl und substituiertem Dicyclopentadienyl.

[0041] Die Eisenverbindung kann ein Eisenkomplex von Dicyclopentadienyl oder substituiertem Dicyclopentadienyl sein, wobei die Substituenten beispielsweise eine oder mehrere C_{1-5} -Alkylgruppen, vorzugsweise C_{1-2} -Alkylgruppen, sein können. Eine Kombination solcher Eisenkomplexe kann ebenfalls verwendet werden.

[0042] Geeignete alkylsubstituierte Dicyclopentadienyl-Eisenkomplexe sind Cyclopentadienyl(methylcyclopentadienyl)eisen, Cyclopentadienyl(ethylcyclopentadienyl)eisen, bis-(Methylcyclopentadienyl)eisen,

bis-(Ethylcyclopentadienyl)eisen, bis-(1,2-Dimethylcyclopentadienyl)-eisen, Eisenpentacarbonyl und bis-(1-Methyl-3-ethylcyclopentadienyl)-eisen. Diese Eisenkomplexe können mittels der in der US-A-2,680,756, der US-A-2,804,468, der GB-A-0733129 und der GB-A-0763550 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0043] Geeignete Eisenkomplexe sind Dicyclopentadienyleisen und/oder bis-(Methylcyclopentadienyl)eisen.

[0044] Ein überaus bevorzugter Eisenkomplex ist Ferrocen (d.h. Dicyclopentadienyleisen).

[0045] Die für die Löslichmachung von Übergangsmetallen, einschließlich Eisen, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln, z.B. Dieselmotortreibstoff, relevante Koordinationschemie ist Fachleuten auf dem Gebiet gut bekannt (siehe z.B. WO-A-87/01720 und WO-A-92/20762).

[0046] Ein weiter Bereich sogenannter "substituierter Ferrocene" ist bekannt und kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden (siehe z.B. Comprehensive Organic Chemistry, Hrsg. Wilkinson et al., Pergamon 1982, Band 4: 475–494 und Band 8: 1014–1043). Substituierte Ferrocene zur Verwendung in der Erfindung umfassen diejenigen, bei denen die Substitution entweder an einer oder an beiden Cyclopentadienylgruppen vorliegen kann. Geeignete Substituenten umfassen beispielsweise eine oder mehrere C₁₋₅-Alkylgruppen, vorzugsweise C₁₋₂-Alkylgruppen.

[0047] Besonders geeignete alkylsubstituierte Dicyclopentadienyl-Eisenkomplexe (substituierte Ferrocene) umfassen Cyclopentadienyl(methylcyclopentadienyl)eisen, bis-(Methylcyclopentadienyl)eisen, bis-(Ethylcyclopentadienyl)eisen, bis-(1,2-Dimethylcyclopentadienyl)eisen und 2,2'-Diethylferrocenylpropan.

[0048] Weitere geeignete Substituenten, die auf den Cyclopentadienylringen vorliegen können, umfassen Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Arylgruppen, wie Tolyphenyl, und Acetylgruppen, wie sie z.B. in Diacetylferrocen vorliegen. Ein besonders nützlicher Substituent ist die Hydroxyisopropylgruppe, die (-Hydroxyisopropyl)-ferrocen liefert. Wie es in der WO-A-94/09091 offenbart ist, ist (-Hydroxyisopropyl)-ferrocen bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit.

[0049] Weitere organometallische Komplexe von Eisen können in der Erfindung ebenfalls verwendet werden, insoweit sie in Kraftstoff löslich und stabil sind. Solche Komplexe umfassen beispielsweise Eisenpentacarbonyl, Dieisennonacarbonyl, (1,3-Butadien)-eisentricarbonyl, (Cyclopentadienyl)-eisendicarbonyldimer und den Diisobutylkomplex von Eisenpentacarbonyl. Salze, wie Ditetralineisentetraphenylborat ($\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_2(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$), können ebenfalls verwendet werden.

[0050] Als Ergebnis der Kombination ihrer Löslichkeit, ihrer Stabilität, ihres hohen Eisengehalts und vor allem ihrer Flüchtigkeit sind die substituierten Ferrocene besonders bevorzugte Eisenverbindungen zur Verwendung in der Erfindung. Ferrocen selbst ist auf dieser Basis eine besonders bevorzugte Eisenverbindung. Ferrocen mit geeigneter Reinheit wird in einer Reihe geeigneter Formen, wie PLUTOcen[®], und in Form von Lösungen, wie Satacen[®], beide erhältlich von Octel Deutschland GmbH, verkauft.

[0051] Die Eisenverbindungen zur Verwendung in der Erfindung müssen keine Eisen-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen, um in Kraftstoff löslich und stabil zu sein. Es können Salze verwendet werden; diese können neutral oder überalkalisiert sein. So können beispielsweise überalkalisierte Seifen, die Eisenstearat, Eisenoleat und Eisennaphthenat enthalten, verwendet werden. Verfahren zur Herstellung von Metallseifen sind in The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Band 8: 432–445, John Wiley & Sons, 1993, beschrieben. Geeignete stöchiometrische oder neutrale Eisencarboxylate zur Verwendung in der Erfindung umfassen die sogenannten "trockeneren Eisen"-Spezies, wie Eisen-tris-(2-ethylhexanoat) [19583-54-1].

[0052] Eisenkomplexe, die keine Metall-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen und nicht durch Carbonisieren hergestellt werden, können in der Erfindung ebenfalls verwendet werden, mit der Maßgabe, daß sie in geeignetem Maße in Kraftstoff löslich und stabil sind. Beispiele umfassen Komplexe mit -Diketonaten, wie Tetramethylheptandionat.

[0053] Eisenkomplexe der folgenden chelierenden Liganden sind ebenfalls zur Verwendung in der Erfindung geeignet:

- Aromatische Mannich-Basen, wie diejenigen, die durch Umsetzen eines Amins mit einem Aldehyd oder Keton, gefolgt von einem nukleophilen Angriff auf eine aktive Wasserstoff enthaltende Verbindung hergestellt werden, z.B. das Produkt der Reaktion zweier Äquivalente von (Tetrapropenyl)phenol, zweier Äquivalente von Formaldehyd und eines Äquivalents von Ethylendiamin,

- Hydroxyaromatische Oxime, wie (Polyisobutenyl)salicylaldoxim. Diese können durch Umsetzen von (Polyisobutenyl)phenol, Formaldehyd und Hydroxylamin hergestellt werden.
- Schiff-Basen, wie diejenigen, die durch Kondensationsreaktionen zwischen Aldehyden oder Ketonen (z.B. (6-t-Butyl)-salicylaldehyd) und Aminen (z.B. Dodecylamin) hergestellt werden. Ein vierzähliger Ligand kann unter Verwendung von Ethylendiamin (ein halbes Äquivalent) anstelle von Dodecylamin hergestellt werden.
- Substituierte Phenole, wie 2-substituierte 8-Chinolinole, beispielsweise 2-Dodeceny-8-chinolinol oder 2-N-Dodecenyaminomethylphenol.
- Substituierte Phenole, wie diejenigen, bei denen der Substituent NR_2 oder SR ist, wobei R eine langkettige (z.B. 20–30 C-Atome) Kohlenwasserstoffgruppe ist. Im Falle von sowohl α - als auch β -substituierten Phenolen können die aromatischen Ringe in vorteilhafter Weise mit Hydrocarbylgruppen, z.B. niederen Alkylgruppen, weiter substituiert sein.
- Carbonsäureester, insbesondere Bernsteinsäureester, wie diejenigen, die durch Umsetzen eines Anhydrids (z.B. Dodecenybernsteinsäureanhydrid) mit einem einzigen Äquivalent eines Alkohols (z.B. Triethylenglycol) hergestellt werden.
- Acylierte Amine. Diese können mittels einer Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, die Fachleuten auf dem Gebiet gut bekannt sind. Besonders geeignete Chelate sind jedoch diejenigen, die durch Umsetzen von alkenylsubstituierten Succinaten, wie Dodecenybernsteinsäureanhydrid, mit einem Amin, wie N,N'-Dimethylethylendiamin oder Methyl-2-methylaminobenzoat, hergestellt werden.
- Aminosäuren, beispielsweise diejenigen, die durch Umsetzen eines Amins, wie Dodecylamin, mit einem α,β -ungesättigten Ester, wie Methylmethacrylat, hergestellt werden. In Fällen, bei denen ein primäres Amin verwendet wird, kann dieses anschließend acyliert werden, wie z.B. mit Ölsäure oder Oleylchlorid.
- Hydroxamsäuren, wie diejenigen, die aus der Umsetzung von Hydroxylamin mit Ölsäure hergestellt werden.
- Gebundene Phenole, wie diejenigen, die aus der Kondensation von alkylierten Phenolen mit Formaldehyd hergestellt werden. Wenn ein Verhältnis von Phenol:Formaldehyd von 2:1 verwendet wird, ist die Bindungsgruppe CH_2 . Wenn ein Verhältnis von 1:1 verwendet wird, ist die Bindungsgruppe CH_2OCH_2 .
- Alkylierte, substituierte Pyridine, wie 2-Carboxy-4-dodecylpyridin.
- Borierte acylierte Amine. Diese können durch Umsetzen eines Bernsteinsäureacylierungsmittels, wie Poly(isobutyl)bernsteinsäure, mit einem Amin, wie Tetraethylenpentamin, hergestellt werden. Diesem Verfahren folgt dann die Boronierung mit einem Boroxid, Borhalogenid oder Boronsäure, -amid oder -ester. Ähnliche Reaktionen mit Phosphorsäure führen zur Bildung von phosphorhaltigen acylierten Aminen, die auch zur Bereitstellung eines in Öl löslichen Eisenchelats zur Verwendung in der Erfindung geeignet sind.
- Pyrrolerivate, in denen ein alkyliertes Pyrrol an der 2-Position mit OH, NH_2 substituiert ist.
- NHR, CO_2H , SH oder C(O)H . Besonders geeignete Pyrrolerivate umfassen 2-Carboxy-t-butylpyrrole.
- Sulfonsäuren, wie diejenigen mit der Formel $\text{R}^1\text{SO}_3\text{H}$, wobei R^1 eine C_{10} - bis etwa C_{60} -Hydrocarbylgruppe, z.B. Dodecylbenzonsulfonsäure, ist.
- Organometallische Komplexe von Eisen, wie Ferrocen, substituierte Ferrocene, Eisennaphthenat, Eisensuccinat, stöchiometrische oder überalkalisierte Metallseifen (Carboxylat oder Sulfonat), Eisenpikrat, Eisencarboxylat und Eisen-Diketonat-Komplexe.

[0054] Geeignete Eisenpikrate zur Verwendung in der Erfindung umfassen diejenigen, die in der US-A-4,370,147 und der US-A-4,265,639 beschrieben sind.

[0055] Weitere Eisen enthaltende Verbindungen zur Verwendung in der Erfindung umfassen diejenigen mit der Formel $\text{M(R)}_x \cdot n\text{L}$, wobei M ein Eisenkation ist, R der Rest einer organischen Verbindung RH, wobei R eine organische Gruppe ist, die ein aktives Wasserstoffatom H enthält, welches durch das Metall M ersetzbar und an ein O-, S-, P-, N- oder C-Atom in der Gruppe R angehängt ist, ist, x 2 oder 3 ist, n 0 oder eine positive ganze Zahl ist, die die Anzahl von Donorligandenmolekülen angibt, die eine dative Bindung mit dem Metallkation bilden, und L eine Spezies ist, die als Lewis-Base wirken kann.

KRAFTSTOFF

[0056] In einem dritten Aspekt wird eine Kraftstoffzusammensetzung bereitgestellt, welche (i) eine Kaliumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumsulfonaten, Kaliumcarboxylaten und Gemischen davon, (ii) ein Ferrocen und/oder ein substituiertes Ferrocen und (iii) einen Kraftstoff umfaßt.

[0057] Im Kontext von VSR deckt der Begriff "Kraftstoff" Zusammensetzungen ab, die eine große Menge an Benzin als Basiskraftstoff enthalten, welches zur Verwendung in Ottomotoren geeignet ist. Dies umfaßt Kohlenwasserstoff-Basiskraftstoffe, die im sogenannten Benzin-Siedebereich von 30 bis 230°C sieden. Diese Ba-

siskraftstoffe können Gemische von gesättigten, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen umfassen. Sie können von Straight-Run-Benzin, synthetisch hergestellten aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen, thermisch oder katalytisch gekrackten Kohlenwasserstoff-Ausgangsstoffen, hydrogekrackten Erdölfraktionen oder katalytisch reformierten Kohlenwasserstoffen abgeleitet sein. Motorbenzine werden durch ASTM D-439-73 definiert, Flugbenzine haben typischerweise einen engeren Siedebereich von 37 bis 165°C. Das Benzin kann auch verschiedene Mischkomponenten enthalten, die dafür ausgestaltet sind, eine gute Oktanzahl bereitzustellen, wie z.B. MTBE, TAME oder ETBE als nicht beschränkende Beispiele. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe kann auch beispielsweise durch Alkohole, Ether (wie oben), Ester oder Ketone ersetzt werden. Im allgemeinen ist die Oktanzahl des Benzins größer als 65.

[0058] In einem bevorzugten Aspekt liefert die Eisenverbindung elementares Eisen in einer Menge von wenigstens 5 mg pro kg Kraftstoff. Bevorzugter liefert die Eisenverbindung elementares Eisen in einer Menge von wenigstens 30 mg pro kg Kraftstoff oder in einer Menge von 7 bis 10 mg pro kg Kraftstoff.

[0059] Vorzugsweise ist der Kraftstoff Benzin.

[0060] Der Kraftstoff kann weiterhin leistungssteigernde Additive enthalten. Eine nicht beschränkende Auflistung umfaßt Korrosionshemmer, Rosthemmer, Stabilisatoren, Antioxidanzien, Lösungsmittelöle, antistatische Mittel, Farbstoffe, Mittel gegen Vereisung, aschefreie Dispergiermittel und Detergenzien.

[0061] Die Kraftstoffadditive gemäß der Erfindung können als Teil eines Pakets vor der Verbrennung zu dem Kraftstoff zugegeben werden. Dies kann auf irgendeiner Stufe in der Kraftstoffzufuhrkette (beispielsweise in der Raffinerie oder an der Abgabestelle) erfolgen, oder die Additive können über eine Dosiervorrichtung an Bord des Fahrzeugs entweder zu dem Kraftstoff oder sogar separat direkt in die Verbrennungskammer oder das Einlaßsystem zugegeben werden. Die Kraftstoffadditive können dem Kraftstoff im Kraftstofftank des Fahrzeugs durch den Benutzer zugegeben werden, und zwar im Rahmen einer sogenannten Behandlung "nach dem Verkauf".

[0062] Die Erfindung umfaßt weiterhin eine Additivlösung für die Zugabe zu einem Kraftstoff. Ein solches Additiv könnte auf irgendeiner Stufe in der Kraftstoffzufuhrkette vor der Verbrennung des Kraftstoffs zudosiert werden. Die Kraftstoffadditive der Erfindung können auf irgendeiner Stufe in der Kraftstoffzufuhrkette zu dem Kraftstoff zudosiert werden. Vorzugsweise wird jedes Additiv in der Nähe des Motors oder des Verbrennungssystems, im Kraftstoffspeichersystem des Motors in der Raffinerie, an der Abgabestelle oder auf irgendeiner anderen Stufe in der Kraftstoffzufuhrkette, einschließlich der Anwendung nach dem Verkauf, zu dem Kraftstoff zugegeben.

[0063] Die Art, wie eine Additivlösung zu verwenden ist, beeinflusst die optimale Formulierung in signifikanter Weise. Beispielsweise kann der Kraftstoff in der Raffinerie oder an der Abgabestelle zu dem Kraftstoff zugegeben werden. Hier können die Eisen- und Kaliumkomponenten unter Bereitstellung einer wertvollen zusätzlichen Flexibilität im Gebrauch zusammen oder einzeln zugegeben werden. Wenn sie zusammen zugegeben werden, werden sie entsprechend der Notwendigkeit der Bereitstellung einer pumpbaren Lösung und der Vermeidung einer Kristallisation/Abtrennung irgendeiner der Komponenten bei niedrigen Temperaturen, z.B. etwa -30°C, in der Mindestmenge an mit Kraftstoff kompatiblen Lösungsmittel gelöst.

[0064] Wenn die Vorteile einer separaten Zugabe gewünscht sind, wird das Eisenmaterial, wie PLUTOcen[®], in der Raffinerie als Mischkomponente zur Einstellung der Oktanqualität zugegeben, um die für das Produkt erforderliche Oktanqualität einzuhalten, wodurch die gut bekannte und wertvolle Rolle eines die Oktanqualität steigernden Mittels als Veredler erfüllt wird. Die Kaliumkomponente kann an der Abgabestelle zu dem fertigen Kraftstoff zugegeben werden, um ein Produkt zu erzeugen, welches Fachleuten in der Industrie als "Bleiersatz-Benzin" (LRG) oder "Bleiersatz-Kraftstoff" (LRP) bekannt ist.

[0065] Wenn jedoch die Additivkombination in Form einer Behandlung "nach dem Verkauf" zugegeben werden soll, ist die Menge an verwendetem Lösungsmittel so, daß eine nicht-viskose Lösung bereitgestellt wird, die zur Verwendung in einer Spenderflasche oder einem Spritzenpaket geeignet ist. Die Konzentration von Eisen und Kalium ist so, daß eine geeignete und leicht reproduzierbare Verarbeitungsrate (z.B. etwa 1 cm³ pro Liter Kraftstoff) benötigt wird. Auf jeden Fall sollten sich die zu verwendenden Lösungsmittel gut in Kraftstoff lösen und mit diesem kompatibel sein, und zwar auch im Hinblick auf den Siedepunktbereich, und für die einfache Lagerung vorzugsweise Flammpunkte von über 62°C haben.

[0066] Die Additivlösung kann optional über die Eisen- und Kaliumverbindungen hinaus zusätzliche Kompo-

nenten enthalten. Diese Komponenten umfassen als Teil einer nicht beschränkenden Auflistung Korrosionshemmer, Rosthemmer, Stabilisatoren, Antioxidanzien, Lösungsmittelöle, antistatische Mittel, Farbstoffe, Mittel gegen Vereisung, aschefreie Dispergiermittel und Detergenzien. Wenn irgendeine zusätzliche Komponente verwendet wird, ist die Verwendung von Detergenzien, insbesondere Detergenzien auf Basis von Poly(butenyl)succinimid, bevorzugt.

[0067] Die Erfindung wird nun lediglich beispielhaft unter Bezugnahme auf die begleitende Zeichnung ausführlicher beschrieben.

[0068] [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, welches die Messung der Ventilsitzhöhe zeigt.

BEISPIELE

[0069] Die Tests wurden von der Motor Industry Research Association (MIRA) unter der Schirmherrschaft der Federation of British Historic Vehicle Clubs (FBHVC) durchgeführt. Die Tests wurden gemäß dem dokumentierten Verfahren Nr. FBHVC 98/01 durchgeführt. Einzelheiten zu diesem Verfahren sind in Anhang I angegeben.

[0070] Das Testprotokoll verwendete einen 1,3-Liter Vierzylindermotor mit einem gußeisernen Zylinderkopf ohne Ventilsitzeinsätze. Der Motor wurde insgesamt 70 Stunden betrieben, davon 50 Stunden bei 3.800 U/min und 23 kW Belastung und 20 Stunden bei 5.500 U/min und 42 kW Belastung. In der Praxis entspricht dies einem Vollgas-(WOT-)Betrieb. Vor Beginn der zwei Teststufen wurde der Motor über einen "Einlauf"-Zeitraum von ungefähr einer Stunde unter Verwendung von unverbleitem Benzin betrieben. Dieser Vorgang wurde zu Zwecken der Konsistenz ausgeführt und um es dem Motor zu gestatten, sich nach dem erneuten Einsetzen des Zylinderkopfs zu setzen. Die Entfernung und Wiedereinsetzung des Kopfs war nach Abschluß jedes separaten Testdurchlaufs erforderlich. Der Abstand der Ventile wurde während der ersten 50-stündigen Betriebsdauer alle zehn Stunden und während der zweiten 20-stündigen Betriebsdauer alle fünf Stunden überprüft.

Beispiel 1 – Eisen und Kalium

[0071] Fahrzeugtests werden unter Verwendung eines Motors der Rover "A"-Serie mit einem gußeisernen Zylinderkopf durchgeführt. Gußeiserne Zylinderköpfe sind für ihre Anfälligkeit gegenüber Ventilsitzverschleiß bekannt. Vor Beginn jedes Tests wird der Zylinderkopf instandgesetzt und die Ventilsitze werden neu bemessen, um sicherzustellen, daß keine Spuren von Bleiablagerungen die Resultate beeinflussen können. Der Wiederausammenbau erfolgt gemäß Standardspezifikation. Das Auto wird dann auf einem Rollenprüfstand bei Geschwindigkeiten von 50–70 km/h für 1.000 km betrieben, um es den Auslaßventilen zu gestatten, sich einzubetten. Die Erfahrungen aus vorangegangenen Tests besagen, daß bei diesen Geschwindigkeiten nur ein geringer oder gar kein Ventilsitzverschleiß zu beobachten ist (siehe M. W. Vincent und T. J. Russell, "A Review of World-wide Approaches to the Use of Additives to Prevent Exhaust Valve Seat Recession", 4th Annual Fuels and Lubes Asia Conference, 14.–16. Januar 1998). Einzelheiten zum Motor sind wie unten angegeben:

Kapazität, cc	1275
Anzahl Zylinder	4
Ventilbetrieb	OHV
Bohrung, mm	70,6
Hub, mm	81,3
CR:1	9,75
Leistung, kW bei U.p.M.	51 bei 5800
Drehmoment, Nm bei U.p.M.	104 bei 3500
.Kraftstoffsystem	Vergaser
Typ	SU HIF 44

[0072] Das Testfahrzeug wird entsprechend dem unten gezeigten Zyklus betrieben. Die Abstände von Ventilschaft zu Kipphebelblock werden während des tatsächlichen Tests alle 4 Stunden überprüft. Die gesamte Testdauer beträgt 100 Zyklen, die Tests werden jedoch vorzeitig beendet, wenn ein signifikanter Ventilsitzver-

schleiß beobachtet wird. Der Gesamtabrieb und die Abriebraten pro Stunde für die mit Additiv versehenen Kraftstoffe werden mit denjenigen verglichen, die mit Benzin, welches 0,03 bis 0,15 g/l an Blei in Form von Tetraethylblei enthielt, erhalten wurden. Tests unter Verwendung von unverbleitem Benzin ohne Additive sind von etwas kürzerer Dauer.

Zeit, min	Geschwindigkeit, km/h	U.p.M.	Gesamtentfernung, km
5	80	3000	6,67
20	100	3750	40,0
10	120	4500	60,0
10	80	3000	73,33
20	100	3750	106,67

Gesamtdauer 65 Minuten.

Mittlere Geschwindigkeit insgesamt 98,5 km/h.

[0073] Obwohl dieser Zyklus realistisch ist, ist er auch hart. Es wurden auch Tests unter Verwendung eines modifizierten Zyklus ausgeführt, wie es unten gezeigt ist.

Zeit, min	Geschwindigkeit, km/h	U.p.M.	Gesamtentfernung, km
5	60	2250	5,0
10	80	3000	11,67
15	100	3750	36,67
5	90	3375	44,17
15	100	3750	69,17

Gesamtdauer 50 Minuten.

Mittlere Geschwindigkeit insgesamt 83 km/h.

[0074] Die Ergebnisse der Tests sind in der Tabelle unten zusammengefaßt:

Kraftstoff	Zusammenfassung Testergebnis (Zyklus 1 und 2 zusammengenommen)
Basisbenzin	Tests mit eingeschränkter Dauer, VSR inakzeptabel
Basisbenzin plus 0,03 bis 0,15 g/l Blei in Form von Tetraethylblei	Volle 100 Stunden erreicht, ausgezeichneter Schutz vor VSR
Basisbenzin plus 9 ppm m/m Fe in Form von Ferrocen	Gewisser eingeschränkter Schutz vor VSR beobachtet
Basisbenzin plus 8 ppm m/m K in Form eines kommerziell erhältlichen Produkts	Mittelmäßiger Schutz vor VSR bei weniger hartem Zyklus, mäßiger Schutz bei hartem Test
Basisbenzin plus 9 ppm m/m Fe in Form von Ferrocen und 8 ppm m/m K in Form eines kommerziell erhältlichen Produkts	Guter Schutz vor VSR in beiden Zyklen

[0075] In jedem Fall ist die Leistungsfähigkeit der Kombination von Additiven derjenigen, die man beim Vergleich der Leistungsfähigkeit der einzelnen Komponenten mit den oder im Bereich der verwendeten Dosisraten erwarten würde, überlegen. Das heißt, es werden Anzeichen einer synergistischen Wirkung beobachtet.

Beispiel 2 – Eisen und Kalium

[0076] Tests wurden mit einem Motor der Rover "A"-Serie, wie zuvor beschrieben durchgeführt. Der Testzyklus war wie folgt:

Zeit, min	Geschwindigkeit, km/h	U.p.M.
5	60	2250
20	80	3000
10	100	3750
5	90	3375
15	100	3750

[0077] Die folgenden Kraftstoffzusammensetzungen wurden getestet:

- Basisbenzin plus 9 ppm Fe in Form von Ferrocen
- Basisbenzin plus 8 ppm K in Form eines kommerziell erhältlichen Produkts
- Basisbenzin plus 9 ppm Fe in Form von Ferrocen und 8 ppm K in Form eines kommerziell erhältlichen Produkts

[0078] Jedem Durchlauf folgte die Ersetzung der Ventilsitzeinsätze in dem Zylinderkopf durch Gußeisen konstanter Härte.

[0079] Die folgenden Daten wurden erhalten:

Kraftstoffzusammensetzung: Kraftstoff +	Verschleißrate mm/1000 km	
	Schlechtester Wert	Mittelwert
9 ppm Fe	0,105	0,059
8 ppm K	0,058	0,032
9 ppm Fe & 8 ppm K	0,044	0,030

[0080] Der Mittelwert und, was noch viel wichtiger ist, der kritische schlechteste Wert zeigen mit der Eisen- und Kaliumkombination der vorliegenden Erfindung einen wesentlich geringeren Verschleiß. Diese Daten demonstrieren eine Synergie, wenn Eisen und Kalium in einem VSR hemmenden Additiv kombiniert werden.

[0081] Verschiedene Modifikationen und Variationen der beschriebenen Verfahren und des Systems der Erfindung liegen für Fachleute auf dem Gebiet auf der Hand. Obwohl die Erfindung im Zusammenhang mit spezifischen bevorzugten Ausführungsformen beschrieben wurde, versteht es sich, daß die Erfindung, wie sie hier beansprucht wird, nicht in ungebührlicher Weise auf solche spezifischen Ausführungsformen beschränkt sein soll.

ANHANG I

FEDERATION OF BRITISH HISTORIC VEHICLE CLUBS

DOKUMENTIERTES VERFAHREN NR. FBHVC 98/01 MESSUNG DES AUSLASSVENTILSITZVERSCHLEISSES UNTER VERWENDUNG EINES MOTORS DER ROVER "A"-SERIE

Urheber:	Kraftstoffkommission Federation of British Historic Vehicle Clubs
Genehmigt von:	I. Edmunds
Herausgegeben von:	M. Holt-Chasteauneuf

AUSLASSVENTILSITZVERSCHLEISS-TESTVERFAHREN FEDERATION OF BRITISH HISTORIC VEHICLE CLUBS

1. UMFANG

[0082] Dieses Dokument definiert ein Testverfahren zur Bewertung von beanspruchten Vorrichtungen und Kraftstoffadditiven, um zu gestatten, daß ein für verbleites Benzin ausgestalteter Ottomotor dauerhaft mit unverbleitem Benzin betrieben werden kann.

2. ZIEL

[0083] Das Ziel des Testverfahrens besteht darin, den Auslaßventilsitzverschleiß, der bei jeder getesteten Vorrichtung oder jedem Kraftstoffadditiv zu beobachten ist, zu quantifizieren und zu messen. Aus den aufgezzeichneten Messungen kann eine Beurteilung des Schutzes des Motors, der durch Kandidatenvorrichtungen oder -Kraftstoffadditive erzielt wird, und deren mögliche Eignung, um einen Ventilsitzverschleiß bei der dauerhaften Verwendung von unverbleitem Benzin zu verhindern, vorgenommen werden.

3. Definitionen

- 3.1 Motor – ein Verbrennungsmotor mit Kolbenzündung
- 3.2 Motorsystem – irgendein Teil des Motoraufbaus, einschließlich Kraftstoff, Zuführungs-, Zünd-, Schmier-, Kühlungs-, Auslaß- und Steuerungssystemen
- 3.3 Vorrichtung – irgendeine Einrichtung oder irgendein Apparat, die bzw. der mit dem Motorsystem, dem Kraftstoffspeichertank oder den Rohrleitungen verwendet wird
- 3.4 Additiv – in Kraftstoff lösliches Medium, welches zu unverbleitem Benzin im Kraftstoffspeichertank oder den Rohrleitungen zugegeben wird
- 3.5 Unverbleites Benzin – Kraftstoff, der weniger als 0,013 g Pb/l enthält und die Spezifikation EN 228 oder BS7070 erfüllt
- 3.6 Verbleites Benzin – Kraftstoff, der Bleialkyladditive als Antiklopfmittel enthält und die Spezifikation BS4040 erfüllt
- 3.7 Sollte – bezeichnet ein obligatorisches Erfordernis

4. Testmotoren

[0084] Der Testmotor soll die folgende Spezifikation haben:

Art	Rover "A"-Serie
Kapazität, cc	1275
Anzahl Zylinder	4
Ventilbetrieb	OHV
Bohrung, mm	70,6
Hub, mm	81,3
Kompressionsverhältnis	9,75:1
Kraftstoffsystem	Vergaser
Typ	SU HIF 44

5. Vorbereitung des Motors

[0085] Der Motor soll vor seiner Verwendung bei Tests überprüft werden, um sicherzustellen, daß der eingesetzte Zylinderkopf

- nicht für den Betrieb mit unverbleitem Benzin modifiziert wurde
- nicht mit Ventilsitzeinsätzen ausgestattet wurde
- keinen Ventilsitzverschleiß aufweist.

[0086] N.B.: Da keine neuen Zylinderköpfe verfügbar sind, können unter Ausübung großer Sorgfalt bei der Auswahl und Vorbereitung auf die Erfüllung der oben genannten Anforderungen erneuerte Einheiten verwendet werden.

[0087] Der Motor soll vor seiner Verwendung bei Tests mit den nachstehenden neuen Komponenten neu ausgerüstet werden:

- Einlaß- und Auslaßventile
- Ventilschaftabdeckungen
- Zylinderkopf- und andere Dichtungen nach Bedarf

[0088] Alle Ventile sollen eingeschliffen sein, um die Entfernung von Bleiablagerungen aus dem vorherigen Betrieb mit verbleitem Benzin von den Ventilsitzen sicherzustellen.

[0089] Nach dem Wiederausammenbau soll der Motor über einen Bereich von Geschwindigkeiten und Belastungsbedingungen hinweg betrieben werden, um einen normalen Betrieb sicherzustellen. Frühzündungen und übermäßige Mengen an CO sollen überprüft und auf die Spezifikationen des Herstellers eingestellt werden. Im Rahmen einer abschließenden Überprüfung soll eine Leistungskurve bei voller Belastung durchgeführt werden.

[0090] Die Lage der Ventilspitze soll unter Verwendung einer Lehre in Kombination mit einem Meßinstrument im Mikrometerbereich gemessen werden. Siehe [Fig. 1](#). Der Abstand "a" wird als Ventilhöhe bezeichnet. Die Ventilhöhen können wie folgt gemessen werden, und die Messungen werden aufgezeichnet:

- nach dem Wiederausammenbau des Motors und vor dem Starten. Dies wird als "Anfangs"-Zustand bezeichnet.
- nach Einlaufen des Motors und einer Leistungsprüfung, wobei 30 Minuten nach dem Ausschalten zum Abkühlen des Motors gestattet werden. Dies wird als Zustand "nach Leistungsüberprüfung" bezeichnet.

6. Betriebsbedingungen des Motors

[0091] Der Ventilsitzverschleißtest soll in zwei Stufen wie folgt durchgeführt werden:

Stufe 1

Betrieb für 50 Stunden bei 3800 U/min und 23 kW Leistung

Stufe 2

Betrieb für 20 Stunden bei 5500 U/min und 42 kW Leistung

[0092] Die folgenden Betriebsbedingungen sollen während des Tests aufrechterhalten werden:

Kühlmittelauslaßtemperatur	90 ± 2°C
Temperatur der Ölverteilungsgalerie	100 ± 2°C
Auslaßrückflußdruck	133 mbar bei 5500 U/min

7. Messung des Ventilsitzverschleißes

[0093] Einzelheiten zur Messung der Lage der Ventilspitze vor Beginn des Tests sind in Abschnitt 5 angegeben. Die gleiche Technik wird verwendet, um den Ventilsitzverschleiß in Intervallen während des Tests zu messen. Die Ventilhöhe nach 30 Minuten Abkühlen soll in den folgenden Intervallen gemessen und aufgezeichnet werden:

Stufe 1: alle 10 Stunden und nach 50 Stunden

Stufe 2: alle 5 Stunden und nach 20 Stunden

[0094] Nach jeder Messung der Lage der Ventilspitze sollen die Ventilabstände überprüft und auf die Spezifikationen des Herstellers eingestellt werden.

8. Testkraftstoff

[0095] Der Testkraftstoff soll aus einer Charge von unverbleitem Benzin in ausreichendem Umfang entnommen werden, um ein Testen aller Kandidatenvorrichtungen oder -Kraftstoffadditive unter Verwendung desselben Kraftstofftyps zu erlauben. Wenn eine Vorrichtung getestet werden soll, soll kein weiteres Additiv zu dem Kraftstoff zugegeben werden, es sei denn, das Additiv bildet einen integralen Bestandteil der Vorrichtung. Wenn ein Kraftstoffadditiv getestet werden soll, soll es unter Verwendung des in Anhang A definierten Mischverfahrens vor Beginn des Tests zu dem Testkraftstoff zugegeben werden.

9. Testprotokoll

[0096] Der Testmotor soll auseinandergebaut (Entfernung des Zylinderkopfs) und gemäß den Erfordernissen von Abschnitt 5 vorbereitet werden, um ihn auf den Test mit jeder Kandidatenvorrichtung oder jedem Kraftstoffadditiv vorzubereiten.

[0097] Motorenöl soll als Teil der Vorbereitung auf jeden Test abgelassen und nachgefüllt werden.

[0098] Die Kolbenteile des Motors ("unteres Ende") sollen zwischen den Tests wenigstens nach jedem 4. Test überprüft werden, um einen zufriedenstellenden mechanischen Zustand, z.B. Vorbeiströmen, Kolbenklappern, sicherzustellen. Ersatzkolben sollen eingebaut und Bohrungen sollen geschliffen werden, um den Motor in einem zufriedenstellenden Betriebszustand zu halten.

[0099] Nach Abschluß des Testens von Kandidatenvorrichtungen und -Kraftstoffadditiven soll ein Testkraftstoff, der 0,03 g Pb/l enthält, für einen weiteren Test verwendet werden, um die relative Leistungsfähigkeit gegen Ventilsitzverschleiß zu bestimmen. Dieser Testkraftstoff soll durch Zugabe der erforderlichen Menge an Bleialkyladditiv zu dem unverbleiten Testkraftstoff, der für die vorangegangenen Tests verwendet wurde, erzeugt werden.

10. Kriterien für Erfolg/Mißerfolg

(i) Im Idealfall sollte in allen Stufen des Tests kein signifikanter Verschleiß der Auslaßventile zu verzeichnen sein.

(ii) Ein grenzwertiger Erfolg ist ein Ergebnis, bei dem kein einzelnes Ventil in Stufe 1 (N.B.: Das Nachschleifen von Ventilen vor Beginn des Tests kann eine leichte Veränderung der Ventilhöhe aufgrund des "Einbettens" kurz vor Beginn des Tests gestatten. Aus diesem Grund ist eine einzige Veränderung der Ventilhöhe von bis zu 0,05 mm während Stufe 1 innerhalb der Definition eines grenzwertigen Erfolgs zulässig, mit der Maßgabe, daß es in Stufe 1 keinen weiteren Ventilsitzverschleiß gibt.) Verschleiß aufweist und kein einzelnes Ventil in Stufe 2 (N.B.: Das Nachschleifen von Ventilen vor Beginn des Tests kann eine leichte Veränderung der Ventilhöhe aufgrund des "Einbettens" kurz vor Beginn des Tests gestatten. Aus diesem Grund ist eine einzige Veränderung der Ventilhöhe von bis zu 0,05 mm während Stufe 1 innerhalb der Definition eines grenzwertigen Erfolgs zulässig, mit der Maßgabe, daß es in Stufe 1 keinen weiteren Ventilsitzverschleiß gibt.) einen Verschleiß von mehr als 0,25 mm oder dem Zweifachen des mit verbleitem Benzin aufgezeichneten Wertes aufweist, je nachdem, welcher Wert der größere ist.

(iii) Ein Mißerfolg ist ein Ergebnis, bei dem irgendein Ventil einen Ventilverschleiß zeigt, der größer ist als in (ii).

11. Ergebnisse

11.1 Ventilverschleiß insgesamt (mm)

Durchlaufene Teststunden	Ventil 1 (Ausl.)	Ventil 2 (Einl.)	Ventil 3 (Einl.)	Ventil 4 (Ausl.)	Ventil 5 (Ausl.)	Ventil 6 (Einl.)	Ventil 7 (Einl.)	Ventil 8 (Ausl.)
Stufe 1								
10								
20								
30								
40								
50								
Stufe 2								
55								
60								
65								
70								

11.2 Verschleiß der Oberfläche des Sitzes nach 70 Stunden (mm)

Oberfläche des Sitzes	Ventil 1 (Ausl.)	Ventil 2 (Einl.)	Ventil 3 (Einl.)	Ventil 4 (Ausl.)	Ventil 5 (Ausl.)	Ventil 6 (Einl.)	Ventil 7 (Einl.)	Ventil 8 (Ausl.)
Ventil								
Zylinderkopf								

12. Zusammenfassung Betrieb

Durchlaufene Teststunden	Drehmoment Nm	Leistung kW	Kraftstofffluß kg/h	Luft in °C	Ausl.A °C	Ausl.B °C	Frühz. ° BTDC	CO %
Stufe 1								
10								
20								
30								
40								
50								

Stufe 2								
55								
60								
65								
70								

Anhang A

Mischverfahren

1. Kraftstoff/Additiv-Mischverfahren

[0100] Das folgende Verfahren wird verwendet, um den Kraftstoff für den Test herzustellen:

- a) Verwendung eines sauberen und trockenen 205 Liter-Kraftstoffasses, Füllen mit 200 Liter Basiskraftstoff
- b) Entnehmen einer Probe von 1 Liter aus der Trommel
- c) Berechnen der erforderlichen Menge an Additiv, um die richtige Dosis zu erzielen
- d) Abmessen der erforderlichen Menge an Additiv
- e) Zugeben des Additivs zu dem Basiskraftstoff. Falls notwendig, Zugeben von etwas Kraftstoff zu dem Additiv aus der 1 Liter-Probe, um das Mischen zu unterstützen. Spülen des Additivbehälters mit Kraftstoff, um sicherzustellen, daß das gesamte Additiv in die Trommel überführt wurde
- f) Schütteln des Gemischs unter Verwendung eines pneumatischen Rührers für 10 Minuten
- g) Entnehmen einer Kraftstoffprobe von 1 Liter

[0101] Der Basiskraftstoff für den Test soll unverbleites Benzin sein, welches die Erfordernisse der Abschnitte 3.5 und 8 erfüllt.

2. Ergebnisse der Kraftstoffanalyse

[0102] Eine Kraftstoffprobe soll routinemäßig aus jedem der für den Test verwendeten Fässer entnommen werden. Die Proben können zur Analyse eingeschickt werden, falls erforderlich.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Zusammensetzung zum Verhindern und/oder Hemmen von Ventilsitzverschleiß in einem Verbrennungsmotor, wobei die Zusammensetzung folgendes umfaßt:

- (i) eine Kaliumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumsulfonaten, Kaliumcarboxylaten und Gemischen davon, und
- (ii) ein Ferrocen und/oder ein substituiertes Ferrocen.

2. Brennstoffadditivzusammensetzung, welche folgendes umfaßt:

- (i) eine Kaliumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumsulfonaten, Kaliumcarboxylaten und Gemischen davon, und
- (ii) ein Ferrocen und/oder ein substituiertes Ferrocen.

3. Brennstoffzusammensetzung, welche folgendes umfaßt:

- (i) eine Kaliumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kaliumsulfonaten, Kaliumcarboxylaten und Gemischen davon,
- (ii) ein Ferrocen und/oder ein substituiertes Ferrocen und
- (iii) einen Brennstoff.

4. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Kaliumverbindung ein Kaliumsulfonat umfaßt.

5. Verwendung oder Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Kaliumsulfonat ein saures Salz von Kalium mit Alkylbenzensulfonsäure ist.

6. Verwendung oder Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei das Kaliumsulfonat ein saures Salz von Kalium mit Dodecylbenzensulfonsäure ist.

7. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Kaliumverbindung ein Kaliumcarboxylat umfaßt.

8. Verwendung oder Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Kaliumcarboxylat ein saures Salz von Kalium mit einem Succinsäurederivat ist.

9. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Ferro-

cen und/oder das substituierte Ferrocen ein Eisenkomplex, ausgewählt unter Dicyclopentadienyl und substituiertem Dicyclopentadienyl, ist.

10. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Ferrocen und/oder das substituierte Ferrocen elementares Eisen in einer Menge von wenigstens 5 mg pro kg Brennstoff liefert.

11. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Ferrocen und/oder das substituierte Ferrocen elementares Eisen in einer Menge von wenigstens 30 mg pro kg Brennstoff liefert.

12. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Ferrocen und/oder das substituierte Ferrocen elementares Eisen in einer Menge von 7 bis 10 mg pro kg Brennstoff liefert.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1 - Diagramm, das die Messung der Ventilsitzhöhe zeigt

