



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 012 292  
A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **79104804.4**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 10 L 1/32, C 10 L 1/10**

⑳ Anmeldetag: **01.12.79**

③① Priorität: **16.12.78 DE 2854437**

⑤① Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **25.06.80**  
**Patentblatt 80/13**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LU  
NL SE**

⑦② Erfinder: **Boehmke, Günter, Dr.,  
Kurt-Schumacher-Ring 152, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

⑤④ **Kraftstoffe und Heizöle, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen wie Otto- und Dieselmotoren sowie Rotationskolbenmaschinen und Turbinen oder Heizöle für Ölfeuerungen, die in den für die jeweiligen Aggregate üblichen Treibstoffen oder Heizölen Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthalten; ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

**EP 0 012 292 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Dz/Cr

Kraftstoffe und Heizöle, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung.

---

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungs-  
kraftmaschinen wie Otto- und Dieselmotoren sowie Rota-  
tionskolbenmaschinen und Turbinen oder Heizöle für  
Ölfeuerungen, die in den für die jeweiligen Aggregate  
5 üblichen Treibstoffen oder Heizölen Emulgatoren bzw.  
Emulgatormischungen und Wasser sowie gegebenenfalls  
Alkohole enthalten; ferner betrifft die Erfindung ein  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Es ist seit langem bekannt, daß die Verbrennung von  
10 Kraftstoffen, wie sie z.B. in Otto-, Diesel- und Wan-  
kelmotoren ausgenutzt wurde, oder von Heizölen, durch  
Wasser verbessert wird. Dabei wurde sowohl vorge-  
schlagen, Wasser in den Verbrennungsraum zu düsen als  
auch in Emulsionsform mit dem Treibstoff oder dem  
15 Heizöl einzubringen. Letzteres ist in den DE-OS'en  
15 45 509 und 26 33 462 beschrieben worden.

Beim Trennen der Emulsionen treten im allgemeinen zwei Schichten auf, die aus einer Wasser-in-Öl-Emulsion und einer Öl-in-Wasser-Emulsion bestehen. Letztere enthält jedoch den überwiegenden Anteil des  
5 Wassers und außerdem ist besonders diese Schicht in ihrer Viskosität von der Temperatur abhängig. Unter 5°C ist die Durchgängigkeit durch die Filter und Düsen im allgemeinen nicht mehr gegeben.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß die  
10 Neigung zur Trennung von Emulsionen, insbesondere der W/O-Emulsionen, vermieden werden kann, wenn aus den nichtionischen Emulgatoren die Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Polyalkylenglykoläthern und aus dem Katalysator stammenden Salzen bestehen, entfernt wer-  
15 den. Dies wirkt sich besonders auf Wasser-in-Öl-Emulsionen niedriger Viskosität aus, während die Erscheinung naturgemäß bei Emulsionen hoher Viskosität (z.B. Lotionen und Cremes) kaum ins Gewicht fällt.

Es wurden dementsprechend Wasser, einen nichtionischen  
20 Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltende Kraftstoffe oder Heizöle gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der eingesetzte nichtionische Emulgator weniger als 1000 ppm Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polyalkylenglykoläther enthält.

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltenden Kraftstoffen oder Heizölen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man für die in an sich  
5 bekannter Weise erfolgende Herstellung einen nichtionischen Emulgator einsetzt, der weniger als 1000 ppm Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polyalkylenglykoläther enthält.

Als nichtionische Emulgatoren seien beispielweise  
10 Emulgatoren vom Alkyläther-, Alkancarbonsäureester-, Alkancarbonamid- oder Alkylamin-Typ genannt. Im einzelnen seien genannt die Oxyäthylierungsprodukte von Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen, von Alkylglykolen-1,2, von Fettsäuren, Fettsäureamiden, Fettaminen, synthetischen Fettsäuren, Naphthensäuren, Harzsäuren,  
15 ferner von Alkylphenolen, von Aralkylphenolen mit 1 - 30 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, oder von Veresterungsprodukten von Fettsäuren mit Glycerin, oder von Polyalkoholen.

20 Die nichtionischen Emulgatoren werden beispielsweise erhalten durch Umsetzung von 2 - 50 Mol Äthylenoxid oder Äthylenoxid und Propylenoxid mit (a) einem Alkohol mit 8 - 22 C-Atomen, der geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann, mit (b) einem  
25 Alkylglykol-1,2 mit 10 - 22 C-Atomen, mit (c) einer Fettsäure mit 10 - 22 C-Atomen, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann, mit (d) Harzsäuren oder Naphthensäuren mit (e) einem Alkylphenol, wie Nonyl- oder Dodecylphenol oder Aralkylphenolen oder mit (f) Fetten, wie Rizinusöl, Kokosfett,  
30 Palmöl, Talgfett oder Schweinefett, Sonnenblumenöl, Safloröl, Olivenöl.

Ausführliche Beschreibungen dieser erfindungsgemäß einzusetzenden nichtionischen Emulgatoren sind in N.Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte. Ihre Herstellung, Eigenschaften, Anwendung und Analyse", 5 Stuttgart 1976, und M.J.Schick, "Nonionic Surfactants", M. Dekker, New York, 1976, zu finden.

Kennzeichnend für die Erfindung ist jedoch, daß nur gereinigte nichtionische Emulgatoren verwendet werden, die frei sind von Polyglykoläthern und Katalysatorsalzen, die im allgemeinen im Herstellungsprozeß durch 10 Nebenreaktionen mit Verunreinigungen oder Feuchtigkeit entstehen können. Die durch Umesterung bei der Oxi-äthylisierung der Fettsäuren oder Triglyceride (natürliche Fette) entstehenden Polyglykoläther müssen ebenfalls 15 entfernt werden, da sie allein aus Wahrscheinlichkeitsgründen in größeren Mengen (5 - 18 %) enthalten sind. Als Reinigungsmethoden zur Entfernung der genannten Anteile sind alle dem Fachmann geläufigen Verfahren geeignet.

20 Zur Reinigung kann die Eigenschaft der nichtionischen Emulgatoren genutzt werden, sich beim Erhitzen aus wäßriger Lösung abzuscheiden. Wenn eine Mischung des Wassers mit Emulgator im Verhältnis 1:1 auf 90 - 100°C erhitzt wird, scheidet sich eine wasserhaltige ca. 25 65 %-ige Emulgatorschicht unten ab und eine oben abgeschiedene, wäßrige Schicht enthält die Polyglykoläther und die Katalysatorsalze. Die Alkalität aus dem Oxi-äthylisierungskatalysator (KOH, NaOH) wird mit Vorteil vor der Abtrennung durch Neutralisierung mit Schwefel- 30 säure oder Essigsäure beseitigt. Diese Arbeitsweise entspricht etwa der in der DE-PS 828 839. Die Emulgatoren enthalten nach der Trocknung weniger als 0,01 %

Salze (von vorher 0,3 - 0,5 %) und vorzugsweise weniger als 0,5 % Polyäthylenglykoläther (von vorher 3 - 8 %).

Noch weniger aufwendig, aber genauso wirksam ist eine Reinigung über ein organisches, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, z.B. Toluol, bei der Emulgator und Lösungsmittel etwa im Verhältnis 1:1 gemischt werden. In die Lösung werden 5 - 10 Gew.-% Wasser und eventuell Säure, (wie z.B. Schwefelsäure oder Essigsäure) zur Neutralisation basischer Anteile eingerührt. Beim Stehen oder Separieren über eine Zentrifuge trennt sich eine wäßrige Schicht unten ab. Diese enthält den Polyglykoläther und die Salze. Da diese Lösung ca. 50 - 60 %ig ist, läßt sie sich durch Verbrennung leicht beseitigen. Die Toluolschicht kann vollständig vom Wasser und Toluol befreit werden. Es ist aber auch für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck möglich, durch azeotrope Abdestillation des Wassers die Toluol-Emulgator-Lösung zu trocknen und diese einzusetzen. Beispielsweise können die erfindungsgemäß einzusetzenden nichtionischen Emulgatoren nach dem Verfahren der Anmeldung P 28 54 541.7 (Le A 19 284) gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen Treibstoffe oder Heizöle enthalten beispielsweise

- |    |            |   |
|----|------------|---|
| 25 | 55 - 97 %  | eines Kohlenwasserstoffgemisches, wie es im allgemeinen als Benzin oder als Dieselöl bzw. als Heizöl eingesetzt wird, |
|    | 0,5 - 40 % | Wasser (frei von ionischen rückstandsbildenden Salzen),   |
| 30 | 0 - 30 %   | einwertiger Alkohole, gerad- oder verzweigt-kettig von C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> ,                               |

- 0,5 - 6 % eines von den Polyglykoläther- und Salzanteilen gereinigten nichtionischen Emulgators,
- 5 0,1 - 4,8% eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts von 1 - 3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol eines Fettsäureamids oder eines Gemisches hiervon, oder eines Fettsäurepartialesters eines Polyalkohols.

(Alle hier gemachten %-Angaben sind Gewichtsprozent.)

- 10 Bevorzugt ist eine Kraftstoffzusammensetzung mit 0,5 - 3 Gew.-% gereinigtem nichtionischen Emulgator und mit 0,1 - 2,5 Gew.-% eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts aus 1 - 3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid oder eines Gemisches davon, oder eines Fettsäurepartialesters von Polyglykolen.
- 15

Die in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen die für diesen Zweck üblichen Gemische, wie sie mit ihren physikalischen Daten in der DIN-Vorschrift 51 600 oder in der

20 United States Federal Specification VV-M-561 a-2, 30. Oktober 1954, gekennzeichnet sind. Es sind aliphatische Kohlenwasserstoffe vom gasförmigen, gelösten Butan bis zu C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffen (als Restfraktion des Dieselöls), z.B. cycloaliphatische, olefinische

25 und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, natürliche naphthenbasische oder raffinierte technische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine Bleialkyle und ähnlich giftige Additive.

- 30 Die erfindungsgemäßen Heizöle enthalten als Kohlenwasserstoff-Anteil im allgemeinen die unter der Bezeichnung leichtes oder mittelschweres Heizöl im Handel befindliche Zusammensetzungen.

Le A 19 326

- Von den niederen Alkoholen wird in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen und Heizölen Gebrauch gemacht, um die Spontanität der Emulsion und die Kältestabilität zu steigern und die Temperaturabhängigkeit bei der Emulgierung des Wassers zu steuern. Die Spontanität läßt sich im allgemeinen mit Hilfe von Mischemulgatoren verschiedener Ionogenität hervorrufen. Da in einem Motorentreibstoff aus Korrosionsgründen Wasser-Öl-Emulsionen Verwendung finden und weil nur nichtionische Emulgatoren mit einiger Sicherheit verwendet werden können, muß es als ausgesprochen überraschend bezeichnet werden, daß mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren spontane Wasser-in-Öl-Emulsionen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe und Heizöle weisen infolgedessen eine erheblich verbesserte Kältestabilität auf, die nicht nur darin besteht, daß die Bildung von Eiskristallen verhindert wird, sondern auch auf das Nichtzustandekommen von Gelstrukturen, die einen unkontrollierten Viskositätsanstieg verursachen können, zurückzuführen ist.
- Als Alkohole seien geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole sowie cycloaliphatische Alkohole genannt wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Hexylalkohol, 1,3-Dimethyl-butanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Octanol, 2-Äthyl-hexanol. Auch Gemische dieser Alkohole sind gut verwendbar. Bevorzugt werden technisch gut zugängliche Alkohole eingesetzt, z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, iso-Butanol, 2-Äthylhexanol.



Die erfindungsgemäße Kraftstoff- oder Heizöl-Emulsion wird in an sich bekannter Weise durch Verrühren des Wassers in die Lösung des gereinigten Emulgators in dem gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Kohlenwasserstoff  
5 hergestellt, wobei vorzugsweise keine weitere Verteilungsenergie liefernden Maschinen eingesetzt werden. In einer Abwandlung hiervon kann der Emulgator, wahlweise auch der Alkohol, auf den Kohlenwasserstoff und/oder Wasser verteilt werden.

10 Die Fettsäure-monoglyceride werden sowohl zur Erniedrigung der Viskosität des Systems, als auch zur Emulsionsstabilisierung herangezogen. Aufgrund des Herstellungsverfahrens sind darin oft noch nennenswerte Mengen Glycerin (Polyglycerin) enthalten. Diese Anteile  
15 müssen auch durch eine Reinigung entfernt werden. Dementsprechend sind Glycerin und Polyglycerin ebenfalls als Polyalkylenglykoläther zu betrachten, die aus dem erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgator bis auf einen Restgehalt von weniger als 1 Gew.-% zu entfernen sind.  
20

Die Fettsäureamid-Äthylenoxid-Addukte können durch direkte Amidierung oder durch Esterspaltung mit Äthanolamin erhalten werden. Besonders leicht zugänglich ist ein Gemisch aus Monoäthanolamid und Mono-  
25 glycerid, das durch Reaktion von 1 Mol Triglycerid mit 2 Mol Äthanolamin bei 160 - 180°C in 3 - 5 Stunden erhalten wird.

- Die Monoäthanolamide dienen zur Viskositätserniedrigung, zur Emulsionsstabilisierung, zusätzlich aber zum Korrosionsschutz und im Zusammenhang mit den Emulgatoren als Vergaser-Reinigungsmittel (Detergents).
- 5 In den erfindungsgemäßen Kraftstoffen und Heizölen wird durch den Einsatz der Emulgatoren in gereinigter Form die Feinverteilung des Wassers im Treibstoff bzw. im Heizöl wesentlich verbessert. Dabei konnte anhand der
- 10 erfindungsgemäßen Kraftstoffe und Heizöle die überraschende Erkenntnis gewonnen werden, daß die Güte der Feinverteilung des Wassers für die Handhabung und den technischen Ablauf der Lagerung und Zuführung des Treibstoffs oder Heizöls zum Verbrennungsraum entscheidend ist für seine Gebrauchstüchtigkeit.
- 15 Die neuen Treibstoffe sind dazu geeignet, den Energieaufwand in unseren Motorfahrzeugen zu erniedrigen, den Schadstoffausstoß zu vermindern, die Gefahr durch Bleitetraalkyle und Scavenger (Dichloräthan, Dibromäthan, vgl. Chemiker-Zeitung 97 (1973), Nr. 9,
- 20 S. 463) zu beseitigen, korrosionshemmend zu wirken, ohne dabei technisch einen größeren Aufwand für Änderungen an den Fahrzeugen zu erfordern. Es kann lediglich erforderlich werden, daß zur Anpassung an die etwas höhere Dichte geringfügige Korrekturen
- 25 am Schwimmer oder den Düsen des Vergasers vorgenommen werden.

Ein weiterer Vorteil der Emulgatoren und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthaltenden erfindungsgemäßen Kraftstoffe besteht darin, daß ihre elektrostatische Aufladung stark herabgesetzt ist, so daß eine wesentliche Gefahr beim Umgang mit Treibstoffen herabgesetzt wird (vgl. Haase, Statische Elektrizität als Gefahr, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968, insbesondere Seite 69, 96 - 99, 114 und 115). Die elektrostatische Aufladung der erfindungsgemäßen Treibstoffe ist so gering, daß keine gefährlichen Entladungen mehr auftreten können. Das verwendete Normalbenzin zeigt bei 20°C für den spezifischen Durchgangswiderstand Werte um  $1 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ , der erfindungsgemäße Treibstoff dagegen weist im allgemeinen einen spezifischen Durchgangswiderstand von kleiner als  $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , beispielsweise  $1 \cdot 10^7$  bis  $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , auf. Bevorzugt beträgt der spezifische Durchgangswiderstand der erfindungsgemäßen Kraftstoffe  $1 \cdot 10^8$  bis  $9 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Bei Werten von unter  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  findet keine Gefährdung durch elektrostatische Aufladung beim Abfüllen, Umfüllen und Auslaufen mehr statt.

Die erfindungsgemäßen Heizölemulsionen bringen bei der Verbrennung eine bessere Übertragung der Verbrennungswärme auf das Heizmittel-System und weniger Feststoffausstoß durch die Kamine.

Beispiel 1

Ein Treibstoff folgender Zusammensetzung wurde zum Betreiben eines Opel Kadetts (1,1 l Hubraum, 45 PS) verwendet:

- 5                    72        % handelsübliches Normalbenzin,  
                     1,25 % Linevol 91 mit 3 Mol Äthylenoxid (ein  
   synthetischer Alkohol mit geringen An-  
   teilen an verzweigter Kette von 9, 10  
   und 11 C-Atomen),  
10                   1,25 % Linevol 91 + 7 Mol Äthylenoxid (ÄO)  
   (beide Emulgatoren waren zuvor durch  
   Waschen mit Wasser von den Begleitstof-  
   fen, wie Polyglykolen und Katalysator-  
   salzen, befreit worden)  
15                   0,5        % Kokosfettsäureamid + 1 Mol ÄO werden  
   miteinander gemischt. Unter Rühren läßt  
   man  
   25        % Wasser (dest. oder vollentsalzt) einlau-  
   fen und rührt nach der letzten Zugabe  
20                   10 - 20 Sek. nach (d.h. bis jeder Teil des Inhaltes  
   des Gefäßes umgewälzt wurde). Man erhält eine milchi-  
   ge, stabile Emulsion, die eine Viskosität von 2,7 m PA s  
   aufwies. Der spezifische, elektrische Durchgangswider-  
   stand lag bei  $5 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ .  
25                   Der Wagen wurde auf einem Rollenprüfstand 15 Minuten  
   bei 100 km/h getestet. Der Widerstand auf den Rollen  
   wurde mit 20 kg eingestellt. Der Schwimmer im Verga-

ser wurde der Dichte des Treibstoffes von 0,797 bei 20°C entsprechend auf 0,8 eingestellt. Die Messung des Verbrauchs während dieser Versuche gab nach der Umrechnung auf Liter pro 100 km einen Verbrauch von  
5 9,4 l dieses 72 % Benzin enthaltenden Treibstoffes pro 100 km. Im gleichen Fahrzeug wurde unter diesen Testbedingungen mit Benzin ca. 1 l/100 km Mehrverbrauch festgestellt.

10 Wurde der Treibstoff aus ungereinigten Emulgatoren hergestellt, die in der ungereinigten Form beim Fettalkohol + 3 ÄO 2,5 % Polyglykoläther und 0,23 % Asche und beim Fettalkohol + 7 ÄO 4 % Polyglykoläther und 0,23 % Asche enthielten, so bildeten sich kurze Zeit nach der Emulgierung zwei Schichten, die aus einer  
15 W/O- und einer O/W-Emulsion bestanden. Die Schichten waren zwar durch mechanische Einwirkung wieder zu emulgieren, bildeten aber auf längere Zeit keine stabile Emulsion mehr.

Die verwendeten Emulgatoren wurden nach den folgenden Methoden gereinigt: 100 g des mit 7 Mol Äthylenoxid umgesetzten synthetischen C<sub>9-11</sub>-Alkohols werden mit 100 g Wasser vermischt und das aus dem Oxiäthylierungskatalysator stammende Alkali (ca. 0,2 %) wird mit Schwefelsäure neutralisiert. Die  
20 neutrale Lösung wird auf 98 - 100°C erhitzt. Nach einer Stunde können die zwei gebildeten Schichten getrennt werden. Oben befindet sich die wäßrige Schicht mit dem Kaliumsulfat (ca. 0,5 g) und den Polyglykoläthern (ca. 4 g), unten kann die viskose,  
25 etwa 60 %ige Emulgatorlösung abgezogen werden. Durch Destillation des Wassers und Trocknung im Vakuum kann der gereinigte Emulgator mit ca. 95 g gewonnen werden.  
30

Der Emulgator enthält nur noch 0,006 % Asche und weniger als 0,2 % Polyglykoläther.

### Beispiel 2

5 Der Treibstoff nach Beispiel 1 wurde mit 5 % Methanol (bezogen auf die Gesamtmenge) gut verrührt. Die Emulsion blieb stabil, war jetzt gegen Temperaturen unter 0°C geschützt und konnte wie oben beschrieben eingesetzt werden.

### Beispiel 3

10 Ein handelsübliches Normalbenzin wurde mit

2,25 % Linevol 91 mit 7 Mol Äthylenoxid (gewaschen nach dem Verfahren über die Toluollösung)

15 0,75 % Kokosfettsäureamid + 1 Mol Äthylenoxid versetzt.

20 Unter Rühren läßt man 25 % Wasser, das keine mineralischen Bestandteile enthält, einlaufen. Nach 5 % hat man noch eine klardurchsichtige Emulsion, die dann mit zunehmender Wassermenge in eine milchige, stabile Emulsion übergeht, die wie in Beispiel 1 eingesetzt werden kann.

Die Reinigung des Emulgators erfolgt nach diesem Verfahren: 100 g des mit 7 Mol Äthylenoxid umgesetzten synthetischen C<sub>9-11</sub>-Alkohols werden mit 10 g

Wasser vermischt und das Alkali des Oxiäthylierungs-  
katalysators wird mit Essigsäure neutralisiert. Die  
Lösung wird mit 100 ccm Toluol verrührt. Aus der trü-  
ben Mischung trennt sich nach 1 - 3 Stunden 7,5 g  
5 einer wäßrigen Schicht ab, die 4 g Polyglykoläther  
und ca. 0,5 g Kaliumacetat enthält. Nach Destillation  
des Toluols, das gleichzeitig das Wasser austreibt,  
erhält man ca. 95 g des gereinigten Emulgators.

#### Beispiel 4

10 Man nimmt ein bleifreies Normalbenzin und verwendet  
die Emulgatoren nach Beispiel 3, d.h.

92 % bleifreies Normalbenzin  
2,0 % gereinigter Emulgator aus Linevol 91 +  
7 ÄO  
15 0,65% Kokosfettsäureamid + 1 ÄO

und rührt in dem Maße 5,3 % Wasser ein, wie es ohne  
Trübung aufgenommen wird. Der durchsichtige, schwach-  
opaleszierende Treibstoff eignet sich als bleifreier  
Treibstoff für den Antrieb eines 55 PS FIAT 128 Fahr-  
20 zeugs mit 1160 cm Motor (Verdichtung 1:9,2), der üb-  
licherweise mit Superkraftstoff betrieben wurde. Beim  
Anfahren und Beschleunigen aus niedriger Geschwindig-  
keit konnte kein Klopfen beobachtet werden, wie es  
bei Normalbenzin sonst üblich war.

Beispiel 5

Aus einem bleifreien Normalbenzin wurde mit folgenden Emulgatoren ein Treibstoff hergestellt:

- 5                   72   %   bleifreies Normalbenzin,  
                  2,2 %   Ölsäureamid + 7 Mol AO,  
                  0,8 %   Linevol 91 + 3 Mol AO (beide gereinigt  
                              von Nebenprodukten) werden vermischt  
                              und  
                  25   %   Wasser unter Rühren einemulgiert.

- 10   Man erhält einen milchigen Treibstoff, der wie in  
Beispiel 4 einsetzbar ist und nicht zur Abscheidung  
von wäßrigen Bodensätzen neigt.

- 15   Noch stärker als bei den oxiäthylierten Alkoholen  
macht sich bei den oxiäthylierten Amiden in der ge-  
reinigten Form bemerkbar, daß sich der zur Reprodu-  
zierung wichtige Trübungspunkt der 1 %igen wäßrigen  
Lösung nicht darstellen läßt, wenn das Wasser ver-  
wendet wird, das im Treibstoff Verwendung findet  
20   ( < 5 ppm Mineralsalze, oder Leitfähigkeit <4,0  
Siemens). Es ist zu empfehlen, für die Bestimmung  
200 ppm Kochsalz zuzusetzen.

Beispiel 6

- 25   Ein bleifreies Normalbenzin wird zur Herstellung  
eines Treibstoffes folgender Zusammensetzung be-  
nutzt:



70,5 % Benzin,  
1,1 % Linevol 91 + 3 Mol AO,  
1,1 % Linevol 91 + 7 Mol AO,  
0,8 % Kokosfettsäureamid + 1 Mol AO  
5 (die Emulgatoren in der gereinigten  
Form eingesetzt),  
1,5 % Isobutanol werden vermischt und bei  
10 - 13°C werden 25 % Wasser langsam untergerührt. Man  
erhält einen Treibstoff mit einer Viskosität von 1,3 m PAS  
10 die sich auch bei Temperaturen bis -10°C nur unwesent-  
lich verändert.

#### Beispiel 7

Zur besseren Handhabung der Emulgatoren kann man auch  
3 Teile Emulgator in der in Beispiel 6 genannten Zu-  
15 sammensetzung mit 3 Teilen Benzin und 3 Teilen Wasser  
zu einer klaren Lösung vermischen. Dann werden 70,5 %  
Benzin, 1,5 % Isobutanol und 9 % vorgenanntes Gemisch  
zusammendosiert und über eine geeignete Mischkammer  
können in einen Strom dieser Mischung 22 % Wasser zu-  
20 gemischt werden. Hierbei wird das Wasser durch den  
Wirbelvorgang in der Mischkammer emulgiert.

Mit dem derart gewonnenen Treibstoff wurde ein 1,7 l  
Opel Rekord betankt, der im Vergaser einen von 28 auf  
26 verengten Luftkanal eingesetzt erhalten hatte. Das  
25 Fahrzeug verhielt sich im Stadtverkehr gefahren normal  
und zeigte keine merkbaren Veränderungen. Die CO-Ab-  
gaswerte lagen bei diesem über 3 Jahre in Betrieb

befindlichen Wagen 1 % niedriger als vorher mit Superbenzin gemessen.

#### Beispiel 8

Ein handelsübliches Normalbenzin wurde mit folgenden  
5 Emulgatoren und Lösungsmitteln zu einem Treibstoff  
formiert:

1,2 % Linevol 91 + 3 Mol AO,  
1,2 % Linevol 91 + 7 Mol AO,  
0,6 % Kokosfettsäureamid + 1 AO  
10 (die Emulgatoren in der gereinigten Form),  
5 % Lösungsmittelgemisch (Methanol:Isobutanol:2-Äthylhexanol = 84:10:6),  
67 % Benzin wurden gemischt und langsam mit  
25 % Wasser zu einem niedrig-viskosen  
15 Treibstoff verrührt, der wie in Beispiel 7 einsetzbar war, aber bei  $-10^{\circ}\text{C}$  ein noch günstigeres Viskositätsverhalten zeigte.

#### Beispiel 9

Für die Verwendung in einem Kraftfahrzeug mit Dieselmotor wurde folgender Treibstoff mit einem handelsüblichen Dieselöl eingestellt:  
20

In 70,1 Teile Dieselöl wurden  
2,6 Teile Nonylphenol mit 6 Mol Äthylenoxid (das

sich im Dieselöl löste, während das ungereinigte Produkt trübe blieb).

0,3 Teile Kokosfettsäureamid mit 1 Mol ÄO gelöst  
und

5           27   Teile Wasser einemulgiert.

Hiermit ließen sich einwandfreie Fahrerergebnisse erzielen. Das Fettsäureamid-Derivat führt u.a. zu einem guten Rostschutz in Tank und Leitungen.

#### Beispiel 10

10       Eine Benzinemulsion aus

0,9 % nichtionischem Emulgator,  
Cetyl-Stearyl-Alkohol mit 12 Mol Äthylen-  
oxid

15       2,1 % Ricinolsäuremonoglycerid werden in 72 %  
Benzin gelöst. In die Lösung werden 25 % Wasser ein-  
emulgiert. Wenn der Emulgator ungewaschen eingesetzt  
wurde, zeigte eine 0,001 cm dicke Schicht nach 2  
Stunden eine Lichtabsorption von 0,44 ( $\lambda =$   
20       700 m $\mu$ ) und nach 24 Stunden eine milchige, wasser-  
reiche Schicht unten, die nach Umrühren etwa ähnlich  
ungünstige Werte wie oben in der Absorption zeigten.

Die Benzinemulsion mit gewaschenem Emulgator wies eine  
Absorption von 0,30 auf und bildete nach 24 Stunden nur  
wenige mm einer benzinreicheren Oberfläche. Nach dem  
25       Umrühren wurde eine Emulsion gleicher Absorption  
erhalten.

Zur Auswirkung der Reinigung auf die Stabilität kann man auch folgende Vermischung heranziehen.

Der gleiche nichtionische Emulgator aus Cetyl-Stearylalkohol mit 12 Mol Äthylenoxid wurde zu 10 %  
5 in Dieselöl gelöst und zur Klarstellung wurden 0,5  
cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben.

Der ungewaschene Emulgator zeigt eine bleibende Trübung, der gewaschene Emulgator löst sich klar auf.

10 Bei weiterer Emulgierung von 4,5 cm<sup>3</sup> Wasser führt der ungewaschene Emulgator zu einer galertartigen, trüben, unbeständigen Emulsion. Der gewaschene Emulgator bildet in diesem System eine strukturviskose, beständige, klare Lösung mit Tyndall-Effekt, die  
15 mit den restlichen Komponenten zum Treibstoff vermischt werden kann.

#### Beispiel 11

Eine Treibstoff-Formulierung mit 72 % Normalbenzin, 0,9 % Kokosfettsäuremonoäthanolamid (technisches Gemisch aus der Herstellung aus 1 Mol Kokosfett mit 2  
20 Mol Äthanolamin bei 160 - 170°C, ca. 5 Stunden umgesetzt), 2,1 % gereinigten, nichtionischen Emulgator aus Abietinsäure mit 12 Mol Äthylenoxid und 25 % Wasser einemulgiert. Man erhält einen dünnflüssigen,  
25 stabilen Treibstoff.

Wird dagegen die Emulgierung mit Hilfe eines ungewaschenen Emulgators, der von der Herstellung und durch Umesterungsreaktionen her ca. 10 - 12 % Polyglykol-äther enthält vorgenommen, so wird eine Emulsion  
5 erhalten, die schon nach 15 Minuten ca. 20 % einer stark wasserhaltigen, milchigen Schicht unten absetzt. Wenn diese Schicht zuerst aus dem Fahrzeugtank abläuft und in den Vergaser gelangt, erfolgt keine Zündung mehr.

### Beispiel 12

Die Treibstoff-Formulierung mit 79 % bleifreiem Normalbenzin, 1,8 % Ölsäureamid mit 7 Mol Äthylenoxid und  
10 1,2 % Rizinolsäuremonoglycerid (Rilanit GRMO der Firma Henkel), wobei aus dem Äthylenoxid-Addukt 4 % Verunreinigungen und aus dem Monoglycerid ca. 3,5 % Glycerin durch die beschriebene Reinigung entfernt worden waren,  
15 wurde durch Einemulgieren einer Mischung von 4 % Methanol und 15 % Wasser hergestellt. Dieser Treibstoff hatte auch nach 8 Tagen keinen Bodensatz und blieb beim Abkühlen auf  $-5^{\circ}\text{C}$  dünnflüssig. Dagegen wurde bei Verwendung der ungereinigten Emulgatoren eine zweite  
20 Emulsionsphase schon nach wenigen Stunden beobachtet, die schon bei Temperaturen von  $2-5^{\circ}\text{C}$  hochviskos wurde. Diese Anteile (ca. 20-25 %) passieren weder die Treibstofffilter noch das Vergasersystem.

Beispiel 13

Die selben Rohstoffe wie in Beispiel 12 wurden in folgenden Mengen eingesetzt: 67 % bleifreies Normalbenzin, 1,8 % Äthylenoxidaddukt, 1,2 % Monoglycerid und 5 % Methanol mit 25 % Wasser gemischt einemulgiert.

- 5 Im Gegensatz zu dieser stabilen Emulsion wird bei Einsatz ungewaschener Emulgatoren eine schlierig, opaleszierende Emulsion erhalten, die sich in wenigen Stunden in zwei Emulsionsphasen trennt, in der die untere die überwiegende Menge des eingesetzten Wassers  
10 enthält.

Beispiel 14

Aus 79 % Normalbenzin, 2,1 % Ölsäuremonoäthanolamid + 7 ÄO und 0,9 % Ölsäuremonoglycerid wurde durch Einemulgieren von 15 % Wasser und 3 % Methanol ein stabiler Treibstoff hergestellt, der seine niedrige  
15 Viskosität auch bei -5°C noch behielt, so daß das Fahrzeug keine Störungen in der Handhabung erlitt.

Beispiel 15

- Ein handelsübliches, leichtes Heizöl mit der Kennzeichnung EL wurde mit einem Emulgator aus 1 Mol Nonylphenol und 5,6 Mol Äthylenoxid in Mengen von 2,6 Teile dieses  
20 Emulgators in der gereinigten Form, 77 Teile Heizöl EL vermischt und 20 Teile Wasser einemulgiert. Unmittelbar darauf wurden noch 0,4 Teile eines Umsetzungsprodukts

von 1 Mol Talg mit 2 Mol Äthanolamin (160°C, 5 Stunden lang) nachgegeben. Hierbei wird noch eine Erniedrigung der Emulsionsviskosität beobachtet, und außerdem wird eine Rostschutzwirkung erreicht.

- 5 Bei einer Messung der Rußzahl nach der Ersten Verordnung zur Durchführung der 1. BIm SCHV (Bundes-Immissionsschutzgesetz-Verordnung) § 2a, § 4 wurde mit dem Heizöl die Rußzahl 1, mit der Emulsion eine Rußzahl 0 gemessen.
- 10 Die Übertragung der Verbrennungswärme lag besonders günstig.

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen oder Heizöle, die Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte nichtionische Emulgator weniger als 1000 ppm Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polylakylenglykoläther enthält.
2. Kraftstoffe oder Heizöle gemäß Anspruch 1, enthaltend
- 55 - 97 Gew.% eines Kohlenwasserstoffgemisches, wie es im allgemeinen als Benzin oder als Dieselöl eingesetzt wird,
- 0,5 - 40 Gew.% Wasser (frei von anionischen rückstandsbildenden Salzen),
- 0 - 30 Gew.-% einwertiger Alkohole, gerad- oder verzweigt-kettig von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,
- 0,5 - 6 Gew.-% eines von den Polyglykoläther- und Salzanteilen gereinigten nichtionischen Emulgators,
- 0,1 - 4,8 Gew.% eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts von 1-3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol eines Fettsäureamids oder eines Gemisches hiervon, oder eines Fettsäurepartialesters eines Polyalkohols.
3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend als gereinigte nichtionische Emulgatoren Oxyäthylierungsprodukte von Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen, von Alkylglykolen-1,2, von Fettsäuren, Fettsäureamiden, Fettaminen, synthetischen Fettsäuren,



- Harzsäuren, Naphthensäuren, ferner von Alkylphenolen von Aralkylphenolen mit 1 - 30 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, oder von Veresterungsprodukten von Fettsäuren mit Glycerin, oder von Polyalkoholen.
- 5
4. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 - 3, in denen der nichtionische Emulgator dadurch von den Salz- und Polyalkylenglykoläther-Anteilen gereinigt worden ist, daß der nichtionische Emulgator in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst und mit Wasser und gegebenenfalls Säure(zur Neutralisation basischer Anteile)behandelt wurde, wonach die wäßrige Schicht abgetrennt und der Emulgator durch Entfernung des organischen Lösungsmittels in gereinigter Form gewonnen wurde.
- 10
- 15
5. Verfahren zur Herstellung von Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltenden Kraftstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man für die in an sich bekannter Weise erfolgende Herstellung einen nichtionischen Emulgator einsetzt, der weniger als 1000 ppm Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polyalkylen-glykoläther enthält.
- 20
6. Verwendung von Kraftstoffen oder Heizölen gemäß Anspruch 1 für Ottomotoren, Dieselmotoren, Rotationskolbenmaschinen oder Turbinen bzw. für Ölfeuerungen.
- 25



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012292

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 4804

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)  |
|--|---|-------------------|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | betrifft Anspruch |   |
| D  | <u>DE - A - 2 633 462</u> (HENKEEL KGaA)<br>* Ansprüche 1-3; Seiten 5,6 *   | 1-3,5,6           | C 10 L 1/32<br>1/10   |
|  | --  |                   |   |
|  | <u>US - A - 3 876 391</u> (F.C. McCOY et al.)<br>* Anspruch 1 *   | 1-3,5,6           |   |
|  | --  |                   |   |
|  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1, Nr. 106, 19. September 1977, Seite 2475C77<br>& JP - A - 52 69909<br>* Zusammenfassung *   | 1-3,5,6           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)<br><br>C 10 L 1/32<br>1/10<br>C 08 G 65/30   |
|  | --  |                   |   |
|  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 2, Nummer 48, 31. März 1978, Seite 9c78<br>& JP - A - 53 4007<br>* Zusammenfassung *  | 1-3,5,6           |   |
|  | --  |                   |   |
|  | <u>DE - A - 2 210 856</u> (MARLES-KUHLMANN)<br>* Anspruch 1 *   | 4                 | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
|  | --  |                   |   |
|  | JAPANESE PATENTS GAZETTE, Teil I Chemical, Woche X25, 28. Juli 1976, Derwent Publ. London, GB, MITSUBISHI OIL K.K.: "Smoke inhibiting fuel compsn-contg dispersed phase aq hydrocarbond acid monionic surfactant"<br>& JP - A - 49 124102 | 1-3,5,6           |   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. |   |                   |   |
| Recherchenort  | Abschlußdatum der Recherche   | Prüfer            |   |
| Den Haag   | 29-02-1980  | RO TSAERT         |   |