

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

①⑰ Anmeldenummer: **83101271.1**

①⑮ Int. Cl.³: **C 10 L 1/18**

①⑱ Anmeldetag: **10.02.83**

③⑩ Priorität: **18.02.82 DE 3205732**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.83 Patentblatt 83/35

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **Ruhrchemie Aktiengesellschaft**
Bruchstrasse 219
D-4200 Oberhausen 13(DE)

⑦① Anmelder: **Wenzel & Weidmann GmbH Mineraloelwerk**
Jülicher Strasse 82
D-5180 Eschweiler(DE)

⑦② Erfinder: **Wildersohn, Manfred, Dr.**
Stralsunder Strasse 7
D-5180 Eschweiler(DE)

⑦② Erfinder: **DeWin, Werner, Dipl.-Chem.**
Eickenhof 51
D-4220 Dinslaken(DE)

⑦② Erfinder: **Tihanyi, Bela, Dr. Dipl.-Chem.**
Arndtstrasse 87
D-4200 Oberhausen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Weber, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.**
Bunsenstrasse 17
D-4200 Oberhausen 13(DE)

⑦④ Vertreter: **Reichelt, Karl-Heinz, Dr.**
m. Br. Ruhrchemie Aktiengesellschaft Abt. PLD Postfach
13 01 60
D-4200 Oberhausen 13(DE)

⑤④ Verfahren zur Verbesserung von Kraftstoffen für Dieselmotoren.

⑤⑦ Zur Verbesserung ihrer Verbrennung setzt man Kraftstoffen für Dieselmotoren Gemische aus Neutralsalzen von Carbonsäure und Metallen der Ordnungszahl 57 bis 71 und freien Carbonsäuren zu.

Oberhausen 13, 15.02.1982
PLD recht-sei R 1923

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13

und

Wenzel & Weidmann GmbH, Eschweiler

Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung
von Kraftstoffen für Dieselmotoren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von Kraftstoffen für Dieselmotoren durch Zusatz von Gemischen aus Salzen organischer Säuren der Lanthanoide und freier Carbon-
5 säuren.

Dieselmotorkraftstoffe neigen bei der Verbrennung in Motoren stärker zur Rußbildung als Ottomotorkraftstoffe. Der Ruß zeigt an, daß der Verbrennungsprozeß im Motor nur unvollständig abläuft, d.h. die Energiegewinnung aus
10 dem Kraftstoff nicht voll genutzt wird. Abgesehen von der schlechten Ausnutzung des Kraftstoffes stellt Dieselqualm, der u.a. Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid enthält, eine starke Umweltbelastung dar. Aus diesem Grunde bemüht man sich schon seit langem, durch
15 Zusatz von Additiven die Rußbildung bei der Verbrennung von Dieselmotorkraftstoffen zu unterdrücken und eine möglichst vollständige Verbrennung sicherzustellen.

Es ist bereits bekannt, Cerseifen, in welchen ein Atom des dreiwertigen Cers im wesentlichen mit drei Mole-

külen einer Fettsäure verbunden ist, durch Einwirkung einer Carbonsäure mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen auf Cerhydroxid herzustellen. Diese Verbindungen werden als Trockenstoffe auf dem Gebiet der Farben bzw.
5 Lacke und Firnisse und darüber hinaus als Verbrennungshilfsmittel eingesetzt.

Nach der DE-OS 27 29 365 verwendet man Cersalze von organischen Säuren, von Sulfonsäuren oder von Phosphorsäuren, die durch ein organisches Radikal substituiert
10 sind, u.a. auch als Verbrennungshilfsmittel. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist jedoch das der Trockenstoffe für Farben und Lacke.

Die vorgenannten Verbindungen erfüllen nicht alle Voraussetzungen, die man an ein gutes Verbrennungshilfsmittel für Dieselkraftstoffe stellt. Insbesondere
15 ihre Löslichkeit im Dieselkraftstoff befriedigt in keiner Weise. Daher ist es unmöglich, die für eine weitgehende Verbrennung des Kraftstoffes erforderliche katalytische Wirkung sicherzustellen, so daß schädliche
20 Ablagerungen in wesentlichen Teilen des Motors, insbesondere im Verbrennungsraum, auftreten. Schwefel und phosphorhaltige Salze bilden darüber hinaus unerwünschte Verbrennungsprodukte, die zu Emissionsproblemen führen. Schließlich sind die bekannten Verbrennungshilfsmittel mit anderen, dem Kraftstoff zugefügten Additiven
25 nicht oder nur in begrenztem Maße verträglich, so daß zusätzliche Ablagerungen begünstigt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, für die Verbesserung der Verbrennung von Dieselkraftstoffen solche Zusätze zu

entwickeln, die die aufgezeigten Nachteile nicht besitzen.

- Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von Kraftstoffen für Dieselmotoren mit Hilfe von Salzen organischer Säuren. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß den Kraftstoffen ein Gemisch aus Neutralsalzen von Carbonsäuren und Metallen der Ordnungszahl 57 bis 71 und freien Carbonsäuren zugesetzt wird.
- 10 Es hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren, also der Zusatz von Neutralsalzen organischer Säuren bestimmter Metalle in Verbindung mit freien Carbonsäuren, zu einer einwandfreien Verbrennung der Dieselmotoren führt, ohne daß Ablagerungen auftreten.
- 15 Überdies wird die Rußzahl, die ein Maß für die Vollständigkeit der Verbrennung des Kraftstoffes ist, gegenüber Kraftstoffen, die nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden, deutlich reduziert. Von besonderer Bedeutung ist, daß die Kohlenmonoxid-
- 20 konzentration und die Stickoxidkonzentration durch das erfindungsgemäße Verfahren erheblich herabgesetzt wird. Schließlich hat sich gezeigt, daß gegenüber Maßnahmen, die zur Verbesserung der Verbrennung von Dieselmotoren nach dem Stand der Technik angewandt werden,
- 25 das erfindungsgemäße Verfahren eine erhebliche Einsparung von Kraftstoff, je nach Geschwindigkeit, von mindestens 2 % bringt. Außerdem wird die Beschleunigungszeit im Vergleich zu nicht entsprechend der Erfindung mit Additiv versehenem Kraftstoff, im hohen
- 30 Drehzahlbereich erniedrigt.

Eine Komponente des Gemisches, das entsprechend der Erfindung Dieselkraftstoffen zugesetzt wird, sind Neutralsalze von Carbonsäuren. Unter Neutralsalzen im Sinne der Erfindung werden solche Salze verstanden, 5 in denen alle Valenzen des Metalls durch Carbonsäurereste abgesättigt sind. Es ist möglich, Salze der verschiedensten Carbonsäuren einzusetzen. Geeignet sind sowohl aliphatische als auch aromatische Carbonsäuren. Bewährt haben sich Salze aliphatischer Monocarbonsäuren, insbesondere aliphatischer Monocarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Diese Carbonsäuren können ein- oder mehrfach verzweigt sein, wobei neben Isooctansäure besonders den Carbonsäuren Bedeutung zukommt, die die Verzweigung in α -Stellung 10 aufweisen, wie 2-Ethylbuttersäure und 2-Ethylhexansäure. Unter der vorstehend genannten Isooctansäure versteht man das vorwiegend isomere Dimethylhexansäure enthaltende C_8 -Carbonsäuregemisch. Es wird durch Hydroformylierung eines technischen Heptengemisches 20 und anschließende Oxidation des Hydroformylierungsproduktes erhalten. Bewährt haben sich auch solche Carbonsäuren, die durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasser an Olefine nach dem Kochverfahren erhalten werden. Hierzu gehören z.B. Pivalinsäure, 2,2-Dimethylvaleriansäure und Neohexansäure. 25

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können einheitliche Salze eingesetzt werden, d.h. Salze, die nur ein Kation enthalten. Es ist ferner möglich, Salze zu verwenden, die verschiedene Metalle enthalten, oder 30 aber auch Gemische verschiedener Salze. Dazu gehören Gemische aus Salzen gleicher Metalle und verschiedener

Säuren aus Salzen verschiedener Metalle und gleicher Säuren und aus Salzen verschiedener Metalle und verschiedener Säuren. Besonders zweckmäßig ist es, solche Salze zu verwenden, die sich von den natürlich vorkommenden Ceriterden ableiten. Ceriterden sind Mineralien, die die Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71, d.h. Lanthan und die sogenannten Lanthanoiden in wechselnden Mengen enthalten. Besonders bewährt haben sich Salze, die sich von dem Mineral Bastnäsit, das in großen Mengen zur Verfügung steht, ableiten.

Die Herstellung der Salze erfolgt in bekannter Weise. So kann man von den Lösungen der Nitrate der Metalle ausgehen, die mit der stöchiometrischen Menge der Natriumsalze der Carbonsäuren umgesetzt werden. Die Natriumsalze der Carbonsäuren gelangen zweckmäßig als Lösung in einem organischen Lösungsmittel zur Anwendung, in dem auch das Reaktionsprodukt, d.h. die Lanthanoidensalze, löslich ist. Sie werden aus der Lösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen, weitere Reinigungsoperationen entfallen. Die Nitrate der Metalle erhält man bei Einsatz von Mineralien als Ausgangsmaterial direkt durch Aufschluß der Salpetersäure.

Als weiterer Bestandteil der dem Dieselkraftstoff zugesetzten Gemische verwendet man erfindungsgemäß freie Carbonsäuren. Grundsätzlich lassen sich alle Carbonsäuren einsetzen, die in dem Kraftstoff für Dieselmotoren löslich sind. Sehr bewährt hat es sich, als Carbonsäuren jene Säuren anzuwenden, die als Säurereste in den Salzen, die Bestandteil des Gemisches sind, vorkommen.

Bezogen auf ein Mol Salz enthält das Gemisch 0,1 bis 2 Mol und insbesondere 0,2 bis 1,5 Mol freie Carbonsäuren. Ganz besonders zweckmäßig ist es, 0,5 bis 1,0 Mol freie Carbonsäure anzuwenden.

- 5 Als Kraftstoffe für Dieselmotoren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verbessert werden können, kommen nicht nur Mineralöl-Mitteldestillate in Betracht. Mit besonderem Erfolg kann das erfindungsgemäße Verfahren auch auf native Öle angewandt werden, die als
- 10 Dieselkraftstoffe Verwendung finden. Hierunter werden Pflanzenöle verstanden, zu denen z.B. Olivenöl, Erdnußöl, Sesamöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl gehören. Es ist besonders überraschend, daß die neue Arbeitsweise auch auf diese Öle angewendet werden kann, da sie
- 15 sich in ihrer physikalischen Beschaffenheit und in ihrem chemischen Verhalten grundlegend von Mineralölen unterscheiden. Die Anwendung pflanzlicher Öle im Dieselmotor führt zu erheblichen Problemen, die ihre Ursache in der Lackbildung und in der gegenüber Mineral-
- 20 ölen wesentlich höheren Rußbildung haben. Beide Erscheinungen sind darauf zurückzuführen, daß es sich bei den natürlichen Produkten um ungesättigte Verbindungen handelt. Es ist überraschend, daß die neue Arbeitsweise den Einsatz nativer Öle als Kraftstoff
- 25 für Dieselmotoren erheblich erleichtert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung verwendeten Gemische aus Salzen organischer Säuren der Lanthanoide und freien Carbonsäuren setzt man den Kraftstoffen für Dieselmotoren in

30 solchen Mengen zu, daß ihre Konzentration 5 bis 200 mg

Lanthanoidmetall bzw. -Metallgemisch je kg Kraftstoff beträgt. Besonders bewährt haben sich in Kraftstoffen auf Mineralölbasis Konzentrationen von 10 bis 50 und auf Basis nativer Öle Konzentrationen von 10 bis
5 100 mg Lanthanoidmetall bzw. -Metallgemisch je kg Kraftstoff.

Versuche

Der in den nachstehenden Versuchen eingesetzte Dieselmotorkraftstoff enthält je kg 15 mg Ce als Ce(III)-2-
10 ethylhexanoat/2-Ethylhexansäure-Gemisch.

Basis für die Untersuchungen ist der ECE-15 Fahrzyklus, der für die Abgasuntersuchungen gemäß den europäischen Vorschriften und für Kraftstoffverbrauchsmessungen gemäß DIN 70 030 eingesetzt wird. Folgender Motor wird
15 verwendet:

	Motortyp	: VW Golf
	Motorart	: Diesel
	Zylinderzahl	: 4
	Hubraum	: 1588 cm ³
20	Verdichtung	: 23
	Kolbenhub	: 86,4 mm
	Getriebeübersetzung	: 29,21

Kraftstoffverbrauchsmessungen werden bei 50 km/h, 90 km/h und 120 km/h vorgenommen, wobei jeweils 20
25 Messwerte gemittelt und die Standardabweichung berücksichtigt wird. Die Messreihe wird mit Dieselmotorkraftstoff plus Additiv im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff ohne Additiv durchgeführt. Beim Dieselmotorkraftstoff mit Additiv wird ein Minderverbrauch von mindestens

50 km/h	90 km/h	120 km/h
0,3 %	0,71 %	2 %

erzielt. Die Maximalwerte der Einsparung liegen deutlich über 2 %.

- 5 Der Einfluß der Additivierung auf die Beschleunigungszeit zeigt sich im höheren Drehzahlbereich als Abnahme der Beschleunigungszeiten, die bei voller Drossel, ausgehend von 1000 Umdrehungen/Min. bis 4500 Umdrehungen, gemessen werden. Hier wird ebenfalls aus 20 Messwerten gemittelt.

- Bei den Abgasmessungen werden Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide in Abhängigkeit von der Drehzahl bestimmt. Die erhaltenen Werte sind auf Menge in der Zeiteinheit (g/h) und Menge je Leistung (g/kWh) berechnet. Sowohl bei Straßenvollast (Tabellen 1 und 2), als auch bei Straßenteillast (Tabellen 3 und 4), ist der Vorteil des inhibierten Dieselmotors zu erkennen.

Tabelle 1

U/Min.	CO g/h		CO ₂ g/h		CH ₂ g/h		NO _x g/h	
	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802
1003/1000	14,1	11,05	5,682	6,408	1,0	0,639	27,4	20,96
1252/1250	36,6	28,2	8,962	9,362	1,52	0,967	30,2	24,85
1500/1499	33,7	30,41	11,178	11,496	1,46	0,847	37,0	30,73
1749	27,39	27,0	12,444	13,163	1,53	1,124	45,4	34,42
2001	30,28	28,1	14,153	14,930	1,60	1,418	52,4	42,63
2249/2250	34,72	27,9	15,662	15,666	2,362	2,15	60,5	47,18
2500/2502	30,51	40,0	17,972	18,287	3,236	2,81	74,0	56,92

Straßenvollast

LP 801 Dieselmkraftstoff
LP 802 Dieselmkraftstoff plus Additiv

0087073
R 1923

Tabelle 2

U/Min.	CO g/KWh		CO ₂ g/KWh		CH ₂ g/KWh		NO _x g/KWh	
	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802
1003/1000	1,92	1,549	796,2	868	0,136	0,0895	3,71	2,937
1252/1250	3,28	2,564	814,7	839	0,136	0,0879	2,709	2,259
1500/1499	2,4	2,188	804,1	818	0,104	0,0609	2,63	2,211
1749	1,73	1,65	785,9	806	0,094	0,071	2,782	2,174
2001	1,67	1,51	781,2	801	0,086	0,0782	2,812	2,353
2249/2250	1,738	1,40	784,4	785	0,108	0,1182	3,031	2,362
2500/2502	2,225	1,74	791,6	794	0,1425	0,122	3,213	2,507

Straßenvollast

LP 801 Dieselmkraftstoff
 LP 802 Dieselmkraftstoff plus Additiv

Tabelle 3

U/Min.	CO		CO ₂		CH ₂		NO _x	
	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802
1043	5,4	4,5	2.977	3.016	0,63	0,66	32,1	26
1385/1387	7,3	6,6	4.057	4.302	0,93	0,95	30,8	33,4
1733	10,5	9,1	5.428	5.575	1,38	1,36	38,1	38,2
2080	20,2	17,1	7.266	7.455	1,86	1,74	58,8	54,2
2426	37,7	29,5	9.379	9.547	2,82	2,76	77,6	70,1
2772/2773	79,7	53,2	11.732	12.178	5,1	6,1	100,1	96,1
3123/3120	161,4	99,8	15.051	15.552	12,7	16,99	148,5	146,2
3447	217,4	178,4	18.757	19.375	26,81	26,26	208,9	189,6
3813	264,8	246,8	21.752	23.105	41,25	36,6	204,9	216,8
4160/4162	319,6	286	29.079	30.250	44,56	55,32	204	212,6
4506/4507	334,3	310	33.567	33.931	62,99	54,32	205,3	210,3

Straßenteillast

LP 801 Dieselkraftstoff
LP 802 Dieselkraftstoff plus Additiv

1923
0087073

Tabelle 4

U/Min.	CO g/kWh		CO ₂ g/kWh		CH ₂ g/kWh		NO _x g/kWh	
	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802	LP 801	LP 802
1043	2,47	2,03	1.337	1.379	0,303	0,281	14,43	11,87
1385/1387	2,04	1,98	1.215	1.202	0,279	0,266	9,22	9,32
1733	2,17	1,88	1.125	1.152	0,286	0,282	7,9	7,91
2080	2,97	2,49	1.061	1.095	0,271	0,256	8,58	7,96
2426	4,14	3,18	1.012	1.047	0,304	0,302	8,37	7,69
2772/2773	6,49	4,33	956	991	0,496	0,416	8,15	7,82
3123/3120	10,05	6,2	936	968	1.058	0,789	9,23	9,1
3447	10,53	8,75	920	939	1.315	1.273	10,25	9,19
3813	10,17	9,52	835	891	1.584	1.412	7,87	8,36
4160/4162	9,83	8,88	903	931	1.702	1.384	6,34	6,54
4506/4507	9,71	9,08	975	994	1.829	1.591	5,96	6,16

Straßenteillast

LP 801 Dieselmkraftstoff
LP 802 Dieselmkraftstoff plus Additiv

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13

und

Wenzel & Weidmann GmbH, Eschweiler

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von Kraftstoffen für Dieselmotoren mit Hilfe von Salzen organischer Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß den Kraftstoffen ein Gemisch aus Neutralsalzen von Carbonsäuren und Metallen der Ordnungszahl 57 bis 71 und freien Carbonsäuren zugesetzt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze sich von aliphatischen Monocarbonsäuren ableiten.
- 10 3.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Monocarbonsäuren 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Monocarbonsäuren ein- oder
15 mehrfach verzweigt sind.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Monocarbonsäuren in α -Stellung verzweigt sind.

- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Monocarbonsäuren 2-Ethylbuttersäure, 2-Ethylhexansäure oder Isooctansäure ist.
- 5 7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze die Metalle einzeln oder in Form von Gemischen untereinander enthalten.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Salzgemische von den natürlich vor-
- 10 kommenden Ceriterden ableiten.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Salzgemische von dem Mineral Bastnäsit ableiten.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als freie Carbonsäuren die den Salzen
- 15 zugrundeliegenden Carbonsäuren eingesetzt werden.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß je Mol Salz 0,1 bis 1 Mol freie Carbonsäuren eingesetzt wird.
- 20 12.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß je Mol Salz 0,2 bis 0,4 Mol freie Carbonsäure eingesetzt wird.
- 13.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein natives Öl ist.

14.) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das native Öl Sonnenblumenöl und/oder Rapsöl ist.

15.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Gemisch aus Mineralöl
5 und nativem Öl ist.

16.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß je kg Kraftstoff 5 bis 200 mg Lanthanoidmetall bzw. -Metallgemisch zugesetzt werden.

17.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß je kg Kraftstoff auf Mineralölbasis 10
10 bis 50 mg Lanthanoidmetall bzw. -Metallgemisch zugesetzt werden.

18.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß je kg Kraftstoff auf Basis nativer Öle
15 10 bis 100 mg Lanthanoidmetall bzw. -Metallgemisch zugesetzt werden.