

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **84101897.1**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 L 1/02**

㉔ Anmeldetag: **23.02.84**

③① Priorität: **01.03.83 DE 3307091**

⑦① Anmelder: **Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff
Aktiengesellschaft, Ludwigshafener Strasse o. Nr.
Postfach 8, D-5047 Wesseling (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.09.84**
Patentblatt 84/36

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

⑦② Erfinder: **Majunke, Hans Joachim,
Max-Planck-Strasse 8, D-5047 Wesseling (DE)**
Erfinder: **Müller, Heinrich, Dr., Röntgenstrasse 4,
D-5047 Wesseling (DE)**

⑤④ **Treibstoff und eine Verwendung desselben.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Treibstoff auf Methanolbasis, der aus nicht destilliertem technischen Methanol, Wasser und Dimethylether sowie weiteren Zusätzen besteht und eine Verwendung desselben in motorisierten Gartengeräten.

EP 0 117 532 A2

1

Treibstoff und eine Verwendung desselben

Die Erfindung betrifft einen Treibstoff auf Methanolbasis, der aus nicht destilliertem technischen Methanol, Wasser und Dimethylether sowie weiteren Zusätzen besteht und eine Verwendung desselben in motorisierten Gartengeräten.

Die Verwendung von destilliertem Methanol, sog. Reinmethanol, als Kraftstoff für Otto- und Dieselmotoren wurde im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht (Chemische Technologie, Winnacker-Küchler, Bd. 5, Organische Technologie I, 4. Auflage 1981, S. 517). Als Zusatz zu Reinmethanol zur Verbesserung des Startverhaltens wurde neben zahlreichen anderen leichtsiedenden Komponenten auch Dimethylether vorgeschlagen (Neuen Kraftstoffen auf der Spur, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn, 1974, S. 160).

Auch der Zusatz von Wasser zu Reinmethanol ist bekannt:

1. Bernhardt, W.E.
Lee, W.
Combustion of methyl alcohol
in spark ignition engines
Int. Symp. on Combustion
15-31 Aug. 1974 (Tokyo)
2. Most, W.J.
Longwill, J.P.
Single-Cylinder Engine Evaluation
of Methanol-Improved Energy
Economy and Reduced NO_x
SAE-Paper 750 119
3. Iwai, N.u.a.
The combustion of methanol mixed
with water
Second Nato-Symposium
4.-8. Nov. 1974 (Düsseldorf)

Die Ergebnisse der Versuche mit Reinmethanol zeigten zwar, daß keine unüberwindbaren technischen Schwierigkeiten bestehen, sie ergaben jedoch, daß umfangreiche Umrüstungen der Motoren und der Teile erforderlich sind, die mit Reinmethanol in Berührung kommen, insbesondere von Leitungen, Tank, Vergaser und Motorwerkstoffen. Die Verwendung von nicht destilliertem technischen Methanol als Treibstoff für Motoren erschien aufgrund der Befunde mit Reinmethanol sowie der zahlreichen im technischen Methanol vorhandenen schädlichen, insbesondere korrosiven und erwartungsgemäß Umwelt belastenden Komponenten technisch nicht durchführbar.

Nicht destilliertes technisches Methanol enthält z.B. Formaldehyd, Methylformiat, Dimethylsulfid. Formaldehyddiacetal, Ameisensäure, Eisenpentacarbonyl und weitere Carbonsäuren und deren Ester.

In langfristigen, umfangreichen chemischen und motorischen Untersuchungen wurde nunmehr entgegen dem bestehenden Vorurteil der Fachwelt überraschend gefunden, daß nicht destilliertes technisches Methanol, wie es sowohl bei der technischen Niederdruck- (z.B. Lurgi- und ICI-Synthese) als auch bei der Mitteldruck- und Hochdruck-Synthese (z.B. dem Verfahren der Union Rheinischen Braunkohlen Kraftstoff AG) entsteht, als Treibstoff in Motoren dann wenigstens gleichgut geeignet ist wie Reinmethanol, wenn es ganz bestimmte Mengen an Wasser und Dimethylether sowie bestimmte Mengen an Korrosionsinhibitoren, Emulgatoren und Zündkontrolladditivs enthält. Die Erfindung betrifft daher einen Treibstoff auf Methanolbasis, wobei zusätzlich höhere Alkohole, Äther, Ketone und Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische enthalten sein können, dadurch gekennzeichnet, daß der Treibstoff aus nicht destilliertem technischen Methanol besteht, 0,5-18 Gew.% Wasser enthält und 0,5-12 Gew.% Dimethylether.

Dimethylether hat die Eigenschaft, daß er durch seinen niederen Siedepunkt von $-24,0^{\circ}\text{C}$ das Kaltstartverhalten ausreichend verbessert. Obgleich zu erwarten war, daß die Löslichkeit des Dimethylethers durch den angegebenen Wassergehalt des Methanols so weit herabgesetzt würde, daß Dimethylether als Kaltstarthilfsmittel zu frühzeitig verdampfen würde, haben die Langzeitversuche überraschend ergeben, daß Dimethylether in für die Verbesserung des Kaltstartverhaltens ausreichender Menge im Treibstoff gelöst bleibt. Obgleich die Ursachen hierfür nicht völlig verstanden werden, wird angenommen, daß Wasserstoffbrückenbindungen dieses Verhalten bewirken.

Die umfangreichen Untersuchungen haben ferner, für den Fachmann unvorhersehbar ergeben, daß die Einspritzung des erfindungsgemäßen Treibstoffs in den Motor nicht erforderlich ist, sondern daß sich der Treibstoff auch für übliche Vergasermotoren sehr gut eignet.

In gewissen Mengen kann der erfindungsgemäße Treibstoff auch höhere Alkohole und Ether bzw. deren Gemische enthalten. Besonders geeignet sind z.B. Destillate, wie sie bei technischen Methanoldestillationen im Sumpf anfallen und z.B. ohne Einbezug der erfindungsgemäßen Dimethylethermenge folgende Zusammensetzung haben:

Methanol	41,31 Gew. %
Ethanol	26,62 Gew. %
i-Propanol	1,23 Gew. %
n-Propanol	7,66 Gew. %
Butanol	5,40 Gew. %
höhere Alkohole	4,64 Gew. %
H ₂ O	13,14 Gew. %

Erfindungsgemäß kann auch abgetopptes nicht destilliertes Methanol verwendet werden, wobei leicht flüchtige Verunreinigungen über Kopf abdestilliert worden sind. Ferner können auch Gemische von destilliertem Methanol, nicht destilliertem Methanol und abgetopptem Methanol eingesetzt werden.

Außer Dimethylether als erfindungsgemäßer Treibstoff-Komponente können auch z.B. Diethylether und/oder Methyl-tert.-bytilether enthalten sein.

Als Korrosionsinhibitor eignen sich z.B. Phosphorsäure-ester kombiniert mit Triazolen, Inhibitoren auf Natriumbenzoat-Basis, Verbindungen wie 2-(5-Aminopentyl)-benzimidazol oder käufliche Produkte wie PFJ 876 der Fa. Ethyl Corp. u.a.

Als Emulgator sind insbesondere Glykole und Glykolether, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykol, deren Monoether und Diether geeignet. Ein geeignetes Zündkontrolladditiv ist z.B. Trikresylphosphat.

Weitere Additivierungen, wie sie in Kraftstoffen üblich sind, können zusätzlich erfolgen.

Es ist für den Fachmann insbesondere unerwartet, daß bei Einsatz des erfindungsgemäßen Treibstoffs in Viertakt-Motoren übliche Schmieröle sehr gut geeignet sind.

Auch in Zweitakt-Motoren ist der erfindungsgemäße Treibstoff einsetzbar. Hierbei sind jedoch Spezialschmieröle bevorzugt, wie z.B. Schmieröle auf Poly--Olefinbasis.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß der erfindungsgemäße Treibstoff besonders gut geeignet ist für den Einsatz in motorisierten Gartengeräten.

Es ist bekannt, daß die Emissionen, die bei Verwendung von Reinmethanol als Treibstoff auftreten, niedriger sind als bei Verwendung der üblichen Kraftstoffe auf Mineralölbasis. Dies gilt insbesondere für Kohlenmonoxid-, Stickoxyd- und Kohlenwasserstoff-Emissionen. Überraschend wurde gefunden, daß bei Verwendung von nicht destilliertem technischen Methanol in Gegenwart der erfindungsgemäßen Wassermenge eine noch geringere Emission auftritt, als im Fall von Reinmethanol, wie die folgende Tabelle zeigt:

Abgasemissionen nach ECE-Norm gemessen mit
einem optimierten VW Golf, 1,6 L (Mittelwerte)

	Benzin	Reinmethanol- Kraftstoff	Rohmethanol- Kraftstoff
CO (g/Test)	86,5	38,7	35,4
Kohlenwasser- stoffe (g/Test)	8,6	3,3	2,6
NO _x (g/Test)	12,5	2,7	2,0

Dies ist insbesondere beim Betrieb von Gartengeräten von Bedeutung, da sich hier der Betreiber gewöhnlich hinter dem Gerät fortbewegt.

Bei der erfindungsgemäßen Treibstoffzusammensetzung wurde ferner gefunden, daß bei den in Gartengeräten verwendeten 4-Taktmotoren, die gewöhnlich im oberen Drittel des Leistungsbereichs betrieben werden, eine vom Fachmann unvorhersehbare Energieeinsparung auf Heizwertbasis auftritt, die außer auf die hohe Verdampfungswärme des Methanols vermutlich auf einen Wasserinnenkühlungseffekt zurückzuführen ist. Der erfindungsgemäße Treibstoff kann in allen Gartengeräten mit 4-Taktmotoren eingesetzt werden, wie umfangreiche Untersuchungen ergeben haben, ohne daß eine über die richtige Treibstoff-Luft-Einstellung hinausgehende Änderung an dem Gerät für den praktischen Gebrauch erforderlich ist.

0117532

Dem Fachmann ist bekannt, daß zur Vermeidung von Mißbrauch von Stoffen, wie z.B. Treibstoffen, die Anfärbung solcher Stoffe wünschenswert ist.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß bestimmte Farbstoffe, wie z.B. Brillantgrün und Kresolrot, einzeln oder in Gemischen, Färbungen ergeben, die keine Nachteile bei Einsatz in Motoren mit sich bringen und trotz ihrer pH-Indikatoreigenschaften auch bei Sauerstoff- bzw. Luftzufuhr eine stabile Färbung bewirken.

Die Angabe dieser Farbstoffe ist jedoch nicht als Limitierung der vorliegenden Erfindung anzusehen.

Zur näheren Beschreibung eines erfindungsgemäßen Treibstoffs werden beispielhaft folgende Daten angegeben:

<u>Analysendaten</u>	<u>Erfindungs- gemäßer Treibstoff</u>	<u>Basis- Reinmethanol</u>
Dichte bei 15°C	0,792 g/ml	0,786
Methanolgehalt	90,8 Gew. %	95,5
DME-Gehalt	4,3 Gew. %	4,5
Wassergehalt	4,8 Gew. %	-
Dampfdruck (RVP)	710 mbar	725
Klopffestigkeit		
ROZ	108	
MOZ	90	
Heizwert (H _u)	19.200 KJ/kg	24 190
oberer Explosionspunkt	-9°C	
Ameisensäuregehalt	5,6 ppm	
Farbstoff (grün)	6 ppm	
Geruchsstoff	10 ppm	
Korrosionsinhibitor PFJ 876	75 ppm	
ICA (Ignition Control Additiv)	500 ppm	
PEG-Additiv	500 ppm	

Der erfindungsgemäße Treibstoff stellt zweifellos für das Betreiben motorisierter Fahrzeuge einen sehr bedeutenden wirtschaftlichen Erfolg dar, der die wirtschaftliche Versorgung von Motoren mit alternativen Treibstoffen um einen bedeutenden Schritt verbessert, da durch die Erfindung unerwartet gezeigt wird, daß der hohe technische und kostenmäßige Aufwand der destillativen Aufarbeitung des technischen Methanols zu Reinmethanol für die Verwendung als Treibstoff nicht erforderlich ist und insbesondere bezüglich der Umweltbelastung eine überraschende Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik erzielt wird.

Dies gilt insbesondere für motorisierte Gartengeräte, wo die Emissionsbelastung des Betreibers besonders hoch ist.

Treibstoff und eine Verwendung desselben

Patentansprüche

1. Treibstoff auf Methanolbasis, wobei zusätzlich höhere Alkohole, Äther, Ketone und Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische enthalten sein können, dadurch gekennzeichnet, daß der Treibstoff aus nicht destilliertem technischen Methanol besteht, 0,5-18 Gew.% Wasser enthält und 0,5-12 Gew.% Dimethylether.
2. Treibstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieser vorzugsweise 2-15 Gew.% Wasser und vorzugsweise 2-8 Gew.% Dimethylether enthält.
3. Treibstoff nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dieser 0,005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise 0,005 bis 0,02 Gew.% eines Korrosionsinhibitors, 0,01 bis 3 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 0,6 Gew.% eines Emulgators und 0,01 bis 0,5 Gew.% eines Zündkontrolladditivs enthält.
4. Verwendung des Treibstoffs nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dieser in motorisierten Gartengeräten verwendet wird.
5. Verwendung des Treibstoffes nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß dieser unter Zusatz von grünen methanollöslichen Farbstoffen bzw. Farbstoffgemischen, vorzugsweise von Gemischen von Brillantgrün (Tetraethyl-4,4'-diamino-triphenylcarbinolhydrogensulfat) und Kresolrot (o-Kresolsulfonphthalein) verwendet wird.

6. Treibstoff, nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Methanol aus nicht destilliertem, abgetopptem Methanol besteht.
7. Treibstoff, nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Methanol aus einem Gemisch von destilliertem Methanol und nicht destilliertem Methanol und/oder abgetopptem nicht destilliertem Methanol besteht.
8. Treibstoff nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus Gemischen von Methanol und Alkoholgemischen höherer Alkohole aus der Methanoldestillation besteht.
9. Treibstoff nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe Methyl-tert.-butylether enthält.