

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **85103095.7**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/14, C 10 L 1/22,**
C 10 L 1/18

②② Anmeldetag: **18.03.85**

③⑨ Priorität: **31.03.84 DE 3412078**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **09.10.85**
Patentblatt 85/41

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

⑦② Erfinder: **Wegner, Christian, Dr., Roggendorfstrasse 67,**
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: **Waniczek, Helmut, Dr., Wolfskaui 2,**
D-5000 Köln 80 (DE)

⑤④ **Zündverbesserer für Kraftstoffgemische.**

⑤⑦ Mischungen aus Nitrocellulose und Polyether werden als
Zündverbesserer für alkoholische Treibstoffe verwendet.

EP 0 157 268 A2

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Mn/by-c

Zündverbesserer für Kraftstoffgemische

Die Erfindung betrifft Zündverbesserer für alkoholische Treibstoffe und alkoholische Kraftstoffgemische, die für den Betrieb von Dieselmotoren verwendet werden können.

5 Methanol und Ethanol können nicht anstelle der mineralischen Kohlenwasserstoffe in Dieselmotoren üblicher Bauart verwendet werden, da die Cetanzahl von Ethanol und Methanol nur 8 bzw. 3 beträgt. Dieselmotoren benötigen jedoch für den störungsfreien Betrieb einen Treibstoff mit einer Cetanzahl von mindestens 45
10 (DIN 51 601; Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 3/I, 326 (1971)).

Zur Anhebung der Cetanzahl sind daher Zündverbesserer erforderlich. Für Treibstoffe auf Basis von Methanol und Ethanol sind Alkyl- und Cycloalkylnitrate bekannt
15 (DE-OS 2 701 588, DE-OS 20 39 609, Mineralogie Technik 80, 25 (4), 1 bis 12), deren Herstellung jedoch auf-

wendig ist und die in Anwesenheit von Wasser hydrolysieren können. Hierbei entsteht Salpetersäure, welche die Motoren durch Korrosion zerstört. Auch Salpetersäuresalze von primären, sekundären und tertiären
5 Aminen, wie z.B. Mono-, Di- und Triethylammoniumnitrat sind als Zündverbesserer für Methanol und Ethanol bekannt (DE-OS 29 09 565), jedoch weisen auch sie korrosive Eigenschaften auf.

Aus der EP-A 0071134 sind Zündverbesserer für alkoholische
10 Treibstoffe bekannt, die Salpetersäureester von Mono- und/oder Polysacchariden, z.B. Nitrocellulose, enthalten. Bei der Anwendung dieser Zündverbesserer in den kraftstoffführenden Teilen der Motoren bilden sich jedoch Filme aus Nitrocellulose an den Wandungen, die
15 zu festen, verstopfend wirkenden Rückständen führen können. Dieser Nachteil läßt sich durch den Zusatz von weiteren Lösungsmitteln nicht befriedigend lösen.

Bei der Verwendung von Treibstoffen auf Alkoholbasis mit den in der EP-A 007 1134 offenbarten Zündverbesserern
20 treten außerdem Probleme auf, wenn sie mit konventionellen Treibstoffen auf Mineralölbasis in Kontakt kommen. Durch die schlechtere Löslichkeit dieser Zündverbesserer in Mineralöl bedingt, treten Ausfällungen des Zündverbesserers auf, die ebenfalls zu einer Ver-
25 stopfung des Motors führen.

Für die Anwendung in der Praxis ist die Kompatibilität von Treibstoffen auf Mineralölbasis und Alkoholbasis jedoch besonders wichtig.

Es wurden Zündverbesserer für alkoholische Treibstoffe für Verbrennungskraftmaschinen gefunden, die Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 9 bis 14 % und Polyether mit mindestens drei Ethylenoxideinheiten
5 enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zündverbesserer hinterlassen bei der Anwendung in den Motoren keine Rückstände, die zu Verstopfungen führen. Sie sind völlig kompatibel gegenüber Treibstoffen auf Mineralölbasis.

10 Für die erfindungsgemäßen Zündverbesserer kann Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 9 bis 14 %, bevorzugt von 10 bis 13 %, verwendet werden.

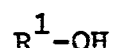
Besonders bevorzugt sind Nitrocellulosen, welche die Viskosität des alkoholischen Treibstoffes in möglichst geringem Maße erhöhen. Es werden daher erfindungsgemäß
15 Nitrocellulosen mit einer Eigenviskosität k von kleiner als 1000, bevorzugt von 800 bis 200, besonders vorteilhaft eingesetzt. Die Eigenviskosität der Nitrocellulose kann in an sich bekannter Weise bestimmt werden
20 (Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 (1932)).

Die Herstellung der Nitrocellulose für die erfindungsgemäßen Zündverbesserer ist an sich bekannt (K. Fabel, Nitrocellulose - Herstellung und Eigenschaften, Enke Verlag, Stuttgart (1950)). Sie kann beispielsweise hergestellt werden, indem sie in homogener und/oder heterogener Phase mit Salpetersäure oder dessen Anhydrid in
25

Anwesenheit von wasserziehenden Mitteln wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphorpentoxid oder Essigsäureanhydrid umgesetzt wird. Der Nitrierungsgrad kann durch die Menge und Konzentration der Salpetersäure bzw. der wasserentziehenden Zusätze beliebig gesteuert werden.

Für die erfindungsgemäßen Zündverbesserer werden Polyether mit mindestens drei Ethylenoxideinheiten, bevorzugt 4 bis 100 Ethylenoxideinheiten, eingesetzt. Erfindungsgemäß werden Polyether bevorzugt, die durch Umsetzung von Verbindungen, die mindestens eine OH- und/oder NH-Gruppe aufweisen, mit Ethylenoxid in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Es ist selbstverständlich möglich und gegebenenfalls auch technisch zweckmäßig Polyether mit verschiedenen Ethoxylierungsgraden und verschiedenen OH- und NH-Verbindungen einzusetzen. Die Polyether können außer den erfindungsgemäßen Ethylenoxideinheiten auch weiter Alkylenoxideinheiten, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Propylenoxideinheiten, bezogen auf eine Ethylenoxideinheit, enthalten.

Als Verbindungen, die eine OH-Gruppe aufweisen, seien bevorzugt Verbindungen der Formel

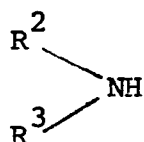


in der

R^1 Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder Amino substituiertes Alkyl bedeutet

genannt.

Als Verbindungen, die eine NH-Gruppe aufweisen, seien bevorzugt Verbindungen der Formel



in der

- 5 R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder Amino substituiertes Alkyl bedeuten

genannt.

- 10 Alkyl steht hierbei im allgemeinen für einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien die folgenden Alkylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl.
- 15 Für den Fall, daß die Verbindungen mit mindestens einer OH- oder NH-Gruppe durch weitere Hydroxyaminogruppen substituiert sind, werden Verbindungen mit 1 bis 5, bevorzugt 1 oder 2, Hydroxy und/oder Aminogruppen bevorzugt.
- 20 Beispiele für Verbindungen mit einer OH- und/oder NH-Gruppe sind Wasser, Mono- und Polyole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Amylalkohol, Ethylenglykol,

Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und stickstoffhaltige Verbindungen wie Ammoniak, Ethanolamin, Triethanolamin und Dimethylethanolamin. Als Startermoleküle für die Ethylenoxidanlagerung sind auch Gemische dieser Verbindungen einsetzbar. Besonders bevorzugt als Starter sind Wasser und niedrigere Mono- und Polyole.

Die Konzentrate enthalten im allgemeinen 15 bis 60 Gew.-Teile an Nitrocellulose und 20 bis 70 Gew.-Teile an Polyether. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zündverbesserer 20 bis 50 Gew.-Teile an Nitrocellulose und 30 bis 60 Gew.-Teile an Polyether.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Zündverbesserer noch andere, an sich bekannte Zusätze enthalten. Insbesondere zu nennen ist hier die Mitverwendung von weiteren, an sich bekannten Zündverbesserern, sowie der Zusatz von Komponenten, die für eine dieselmotorische Verbrennung geeignet sind, wie z. B. Propylenoxidpolyether, Fettalkohole, Fettsäureester, Dieselöl und pflanzliche Öle wie Soja-, Rizinus- oder Tallöl. Der Zusatz von Detergentien und Starthilfen ist ebenfalls möglich.

Die die erfindungsgemäßen Zündverbesserer enthaltenden Treibstoffe können direkt aus den Einzelkomponenten, d. h. Nitrocellulose, Polyether und Alkohol hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die Herstellung eines aus diesen Komponenten bestehenden Konzentrates, welches dann mit Alkohol soweit zu verdünnen ist, daß die Konzentration des erfindungsgemäßen Zündverbesserers die einwandfreie Lauffähigkeit eines Motors gewährleistet.

Die erfindungsgemäßen Zündverbesserer können als Zusatz zu alkoholischen Kraftstoffen verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Kraftstoffgemische, die Alkohol und einen Zündverbesserer, der Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 9 bis 14 % und einen Polyether mit mindestens drei Ethylenoxideinheiten enthält, enthalten. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffgemische sind geeignet für den Betrieb von Dieselmotoren, insbesondere Fahrzeugdieselmotoren und solchen, die ähnliche Anforderungen an den Kraftstoff stellen.

Alkohol ist erfindungsgemäß ein niederer aliphatischer Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugt ist hier Methanol und/oder Ethanol. Die Alkohole können gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% Wasser enthalten. So kann beispielsweise Ethanol verwendet werden, das durch Gärung gewonnen wird, und dabei als Azeotrop mit 4,5 % Wasser anfällt.

Die Konzentration der Nitrocellulose in den erfindungsgemäßen Treibstoffgemischen ist abhängig von der zu erreichenden Cetanzahl. Für einen störungsfreien Betrieb in einem konventionellen Dieselmotor sind Konzentrationen von 2 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% bevorzugt.

Die Konzentration des Polyethers in den erfindungsgemäßen Kraftstoffgemischen richtet sich nach der Konzentration der Nitrocellulose, ihrem k-Wert und der gewünschten Konsistenz des Rückstandes nach Verflüchtigung

des Alkohols. Bei den erfindungsgemäßen Kraftstoffgemischen soll das Verhältnis von Nitrocellulose zu Polyether von 1:0,2 bis 1:2,0 betragen. Vorzugsweise beträgt es 1:0,5 bis 1:1,5, besonders bevorzugt 1:0,8 bis 1:1,2.

- 5 Man setzt im allgemeinen 3 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 6 bis 15 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen Zündverbessers bezogen auf den Alkohol ein.

Die Verwendung von Polyethern mit mindestens drei Ethylenoxideinheiten ist besonders vorteilhaft, da diese Produkte gleichzeitig auch als Phlegmatisierungsmittel für
10 die Nitrocellulose dienen. So kann die Nitrocellulose sofort nach der Herstellung mit den Polyethern vermischt werden und es ist somit ausgeschlossen, daß es während des Transportes der als Zündverbesserer einzusetzenden
15 Nitrocellulose oder nach Verdunsten der Alkoholkomponente zu Verpuffungen oder Explosionen kommt. Ein weiterer vorteilhafter Aspekt der Mitverwendung von Ethylenoxidpolyethern ist ihre Schmierwirkung, die besonders wichtig ist, da niedrigere Alkohole im Gegensatz zu konventionellem Dieselöl keine selbstschmierende Wirkung be-
20 sitzen.

Es ist besonders überraschend, daß nur Ethylenoxidpolyether mit mindestens drei Ethylenoxideinheiten vorteilhaft in Zündverbesserern eingesetzt werden können, da
25 niedrigere, ebenfalls bei Raumtemperatur nicht flüchtige Homologe dieser Verbindungsklasse, wie z.B. Ethylenglykol oder Diethylenglykol, nicht geeignet sind, wenn sie vergleichbar angewendet werden. Überraschend ist

auch die Tatsache, daß die mit den Ethylenoxidpolyethern strukturell eng verwandten Propylenoxidpolyether die Filmbildungstendenz bei gewichtsmäßig äquivalentem Einsatz nicht unterdrücken, auch wenn sie
5 drei oder mehr Propylenoxideinheiten aufweisen. Auch die für die Nitrocellulosen im Lackbereich verwendeten Weichmacher, wie z.B. Phthalsäureester von Butanol und 2-Ethylhexanol zeigen ebenfalls eine schlechte Wirksamkeit.

Beispiel 1Herstellung einer Treibstoffmischung auf Basis EthanolAusführungsform A - Direkte Herstellung

5 8 Teile einer handelsüblichen Nitrocellulose (Stickstoffgehalt zwischen 10,0 und 11,5, k-Wert = 400) und
12,5 Teile eines Homologengemisches eines auf Wasser gestarteten Ethylenoxidpolyethers mit 4 bis 13 Ethylenoxideinheiten werden mit 80 Teilen 96 %igem Ethanol
15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine
10 klare farblose Lösung.

Ausführungsform B - Herstellung eines Konzentrats

24 Teile der Nitrocellulose und 37,5 Teile des Polyethers aus Ausführungsform A werden mit 38 Teilen
96 %igem Ethanol bis zum Erhalt einer klaren, gelblichen Lösung gerührt. Das Konzentrat weist bei 25°C
15 eine Viskosität von 4000 cp auf. Um die in Ausführungsform A beschriebene Mischung zu erhalten, muß ein
Teil des Konzentrats mit zwei Teilen Ethanol verdünnt werden. Ein Konzentrat, welches mit drei Teilen
20 Ethanol verdünnt werden muß, um zu dem Gemisch der Ausführungsform A zu gelangen, wird hergestellt aus
32 Teilen Nitrocellulose, 50 Teilen Polyether und 18 Teilen Ethanol. Es weist bei 25°C eine Viskosität
von 60 000 cp auf.

Beispiel 2Herstellung einer Treibstoffmischung auf Basis Methanol

- 8 Teile einer handelsüblichen Nitrocellulose (Stickstoffgehalt zwischen 10,0 und 11,5 %, k-Wert 450)
5 werden mit 12 Teilen eines auf Trimethylolpropan gestarteten Ethylenoxidpolyethers eines Molekulargewichts von 700 und 80 Teilen Methanol 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine klare, farblose Lösung.

Beispiel 310 Prüfung auf Rückstandbildung

- Eine alkoholische Lösung, bei der das Verhältnis von der in Beispiel 1 verwendeten Nitrocellulose zu eingesetztem Hilfsstoff 1:1,5 beträgt, wird auf einer Glasplatte verstrichen. Man läßt den Alkohol vollständig verdampfen
15 und prüft den Rückstand in seiner Konsistenz.

Hilfsstoff	Konsistenz des Rückstandes
Erfindungsgemäß:	
Linearer Ethylenoxidpolyether mit 4-13 Ethylenoxid-einheiten	Klarer, farbloser, viskoser Rückstand
Trifunktioneller Ethylenoxidpolyether (MG = 1200)	Klarer, farbloser, viskoser Rückstand
Vergleich:	
Diethylenglykol	Klarer, elastischer, leicht klebriger Film
Ethylenglykol	klarer, elastischer, leicht klebriger Film
Tripropylenglykol	Klarer, weicher, klebriger Film
Linearer Propylenoxidpolyether, (MG 1000, OH-Zahl 112)	Klarer, weicher, klebfreier Film
Linearer Propylenoxidpolyether (MG 2000, OH-Zahl 56)	Klarer, weicher, klebfreier Film
Verzweigter Propylenoxidpolyether, (OH-Zahl 250, MG 700)	Klarer, weicher klebfreier Film
Diethylenglykoldiethylether	Klarer, weicher klebfreier Film
Dioctylphthalat	Trüber, fester, schuppenartiger Rückstand
Rizinusöl	Klarer, weicher, leicht klebriger Film

Die Beispiele zeigen, daß nur bei Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Ethylenoxidpolyether mit mindestens drei Ethylenoxideinheiten die verbleibenden Rückstände den Charakter einer hochviskosen Flüssigkeit mit z.T. noch schmierender Wirkung aufweisen. Alle anderen Substanzen bewirken bei gewichtsmäßig äquivalentem Einsatz Rückstände, welche nach Verdunsten des Treibstoffs bei beweglichen Teilen, z.B. in der Einspritzpumpe, Störungen hervorrufen würden.

10 Beispiel 4

Überprüfung der Lauffähigkeit einer Treibstoffmischung auf Basis 96 %igem Ethanol

In einem Dieselmotor mit Direkteinspritzung wird die in Beispiel 1 beschriebene Treibstoffmischung eingesetzt, wobei entsprechend dem geringeren Heizwert der Mischung gegenüber konventionellen Dieseltreibstoff die 1,4-fache Menge eingespritzt wird. Man erhält eine gute Lauffähigkeit des Dieselmotors mit einem dem konventionellen Dieseltreibstoff identischen Zündverzögerung. Die Lauffähigkeit des Motors ist auch dann noch gegeben, wenn die Konzentration der Nitrocellulose auf 6 % herabgesetzt wird.

Beispiel 5

25 Überprüfung der Lauffähigkeit einer Treibstoffmischung auf Basis Methanol

In einem Vorkammerdieselmotor wird die in Beispiel 2 beschriebene Treibstoffmischung eingesetzt, wobei entsprechend des geringeren Heizwertes der Mischung die doppelte Menge Treibstoff eingespritzt wird. Man erhält eine gute Lauffähigkeit des Dieselmotors mit einem dem konventionellen Dieseltreibstoff identischen Zündverzug. Die Lauffähigkeit des Motors ist auch dann noch gegeben, wenn die Konzentration der Nitrocellulose auf 5 % herabgesetzt wird.

10 Beispiel 6
Überprüfung der Lauffähigkeit einer Treibstoffmischung
auf Basis Methanol

Eine Treibstoffmischung bestehend aus 6 Teilen einer Nitrocellulose eines k-Wertes von 460, 6 Teilen eines Homologengemisches eines auf Wasser gestarteten Ethylenoxidpolyethers mit durchschnittlich 8 Ethylenoxideinheiten und 88 Teilen Methanol werden in einem direkt einspritzenden Dieselmotor eingesetzt, wobei entsprechend dem geringeren Heizwert der Mischung die doppelte Menge Treibstoff im Vergleich zu Dieselkraftstoff auf Mineralölbasis eingesetzt wird. Man erhält in allen Drehzahlbereichen eine gute Lauffähigkeit, wobei der Zündverzug der erfindungsgemäßen Mischung mit dem eines konventionellen Dieseltreibstoffes einer Cetanzahl von 51 identisch ist.

Beispiel 7Kompatibilität einer Treibstoffmischung mit konventionellem Dieseltreibstoff

5 Gleiche Teile der in Beispiel 1 beschriebenen Treibstoffmischung und von konventionellem Dieseltreibstoff werden unter Einwirkung von Scherkräften in eine Emulsion umgewandelt. Die Emulsion trennt sich innerhalb von 1 Stunde unter Ausbildung der Ausgangsphasen. Trübungen oder Ausfällungen werden nicht
10 beobachtet.

Patentansprüche

1. Zündverbesserer für alkoholische Treibstoffe für
Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend Nitro-
cellulose mit einem Stickstoffgehalt von 9 bis
5 14 % und Polyether mit mindestens drei Ethylen-
oxideinheiten.
2. Zündverbesserer nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Nitrocellulose eine Eigenvis-
kosität k von < 1000 aufweist.
- 10 3. Zündverbesserer nach den Ansprüchen 1 und 2, da-
durch gekennzeichnet, daß die Nitrocellulose eine
Eigenviskosität im Bereich von 800 bis 200 auf-
weist.
- 15 4. Zündverbesserer nach den Ansprüchen 1 bis 3, da-
durch gekennzeichnet, daß die Polyether 4 bis
100 Ethylenoxideinheiten aufweisen.
- 20 5. Zündverbesserer nach den Ansprüchen 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, daß er als Konzentrat mit 15
bis 60 Gew.-Teilen Nitrocellulose und 20 bis
70 Gew.-Teilen an Polyether eingesetzt wird.
- 25 6. Verwendung eines Zündverbesserers, der Nitro-
cellulose mit einem Stickstoffgehalt von 9 bis
14 % und Polyether mit mindestens 3 Ethylen-
oxideinheiten enthält, als Zusatz zu alkoholischen
Treibstoffen.

7. Kraftstoffgemisch, dadurch gekennzeichnet, daß
es Alkohol und einen Zündverbesserer, der aus
Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 9
bis 14 % und Polyether mit mindestens drei Ethy-
lenoxideinheiten besteht, enthält.
5
8. Kraftstoffgemisch nach Anspruch 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es 3 bis 20 Gew.-Teile des Zündver-
besserers bezogen auf Alkohol enthält.
9. Verwendung eines Kraftstoffgemisches nach An-
sprüchen 7 und 8 für den Betrieb von Dieselmotoren.
10