

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **88121294.8**

⑤① Int. Cl.4: **C10L 1/30**

②② Anmeldetag: **20.12.88**

③③ Priorität: **23.01.88 DE 3801947**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **VEBA OEL**
Entwicklungs-Gesellschaft mbH
Alexander-von-Humboldt-Strasse
D-4650 Gelsenkirchen 2(DE)

⑦② Erfinder: **Höhr, Dieter, Dr.**
Hubertusstrasse 8
D-4230 Wesel(DE)
Erfinder: **Preuss, August-Wilhelm, Dr.**
Riedweg 22
D-4270 Dorsten 21(DE)
Erfinder: **Schug, Kurt-Peter, Dr.**
Wilhelm-Busch-Weg 7
D-4270 Dorsten 11(DE)
Erfinder: **Riegel, Helmut**
Nattmannsweg 12
D-4650 Gelsenkirchen(DE)

⑦④ Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr.**
Alexander-von-Humboldt-Strasse Postfach
20 10 45
D-4650 Gelsenkirchen(DE)

⑤④ **Verfahren zum Betreiben eines Otto-Motors.**

⑤⑦ Zwecks Verringerung des Kraftstoffverbrauches sowie der Abgasemissionen bei einem mit einem Abgaskatalysatorsystem zur Abgasnachverbrennung ausgerüsteten Otto-Motor kann ein flüssiger Kraftstoff mit einem Zusatz von 1 bis 100 Gew.-ppm Ferrocen eingesetzt werden.

EP 0 325 769 A1

Verfahren zum Betreiben eines Otto-Motors

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben eines Otto-Motors mit einem unverbleiten flüssigen Kraftstoff, enthaltend einen Zusatz von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-ppm Ferrocen.

Es ist das Ziel der Ordnungsgeber in den Industrieländern, die Emissionen aus Verbrennungskraftmotoren von insbesondere Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxiden (NO_x) und Kohlenwasserstoffen (C_mH_n) zu beschränken, um die mit diesen Emissionen verbundenen Umweltbelastungen zu begrenzen. Auch die als Klopfbremsen den Kraftstoffen für Otto-Motoren zugesetzten Bleiverbindungen sind hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zunehmenden Beschränkungen unterworfen. Durch Bleizusatz verbleiteter Kraftstoff würde die zur Eliminierung der Schadstoffe CO, NO_x und C_mH_n eingesetzten Abgaskatalysatoren durch Belegung der aktiven Zentren des Katalysators unwirksam machen (vergiften). Von den für die Reinigung von Autoabgasen entwickelten Lösungswegen haben katalytische Verfahren große Bedeutung erlangt (vgl. Chemiker-Zeitung, 97. Jahrgang 1973, Nr. 9, S. 469 ff.).

Wegen der gesundheitsschädlichen Wirkung von in den Verbrennungsabgasen des Betriebes von Otto-Motoren enthaltenen Bleiverbindungen hat man nach Alternativen gesucht, die die günstige Wirkung des Zusatzes von Bleiverbindungen, nämlich insbesondere Verbesserung des Klopfverhaltens, aber auch eine gewisse günstige Wirkung in Bezug auf den Verschleiß der Auslaßventile von Viertakt-Otto-Motoren, ebenfalls aufweisen würden.

So sind flüssige Kohlenwasserstoffmischungen, bestehend im wesentlichen aus Benzin und einer organometallischen Verbindung aus der Gruppe von Dicyclopentadienyleisen (Ferrocen) und benzinlöslichen Derivaten, zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der Abgasverschmutzung sowie zur Entfernung oder Herabsetzung der Kohlenstoffabscheidungen vorgeschlagen worden, wobei derartige Mischungen auch noch die üblichen Zusätze eines Antiklopfmittels enthalten konnten (vgl. DE-OS 25 02 307).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art zu einer Verringerung des Kraftstoffverbrauches sowie der Abgasemissionen beizutragen.

Es wurde gefunden, daß mit einem Abgaskatalysatorsystem zur Abgasnachverbrennung ausgerüstete Otto-Motoren mit verbesserter Wirkung des Katalysatorsystems mit ferrocenadditiviertem Kraftstoff betrieben werden können.

Die positiven Wirkungen eines Ferrocen-Zusatzes werden bei Zusatzmengen von Ferrocen zu dem Kraftstoff in Mengen von 1 bis 100, vorzugs-

weise 5 bis 20 Gew.-ppm Ferrocen erreicht. Ferrocen wird dem Kraftstoff in den entsprechend der empfohlenen Konzentration erforderlichen Mengen aufgrund seiner guten Löslichkeit unter Vermischen direkt zugesetzt. Es ist zweckmäßig, ein Konzentrat von in flüssigem Kraftstoff (Benzin), einem Alkohol, einem Ether, einem aromatischen Lösungsmittel oder deren Gemischen o. dgl. gelöstem Ferrocen herzustellen und von diesem dann die erforderliche Volumenmenge dem Kraftstoff zur Einstellung der gewünschten Ferrocenkonzentration zuzumischen.

Der mit Ferrocen additivierte flüssige Kraftstoff ergab überraschend beim Betrieb eines mit einem geregelten Katalysatorsystem ausgerüsteten Otto-Motors unter Betriebsbedingungen im Feldtest die nachfolgend näher beschriebenen Vorteile. Die für die Feldtests eingesetzten serienmäßigen Fahrzeuge waren mit einem geregelten Katalysatorsystem, aufgebaut auf einem monolithischen Träger mit einer Beschichtung aus katalytisch wirksamen Metallen, ausgerüstet.

Ein Versuchsprogramm an einem druckindizierten 1-Zylinder-Motor zeigte eine Verminderung der sogenannten Zyklus-Variationen beim Betrieb mit ferrocenadditiviertem Kraftstoff. In Übertragung auf das Betriebsverhalten von Vollmotoren kann daraus auf einen gleichmäßigeren Motorlauf und bessere Kraftstoffausnutzung sowie bessere Möglichkeiten zu einem optimierten Verbrennungsablauf geschlossen werden.

Die Erfindung wird weiter erläutert anhand der nachfolgend wiedergegebenen Figuren 1 bis 8, in denen Meßprogramme und die erzielten Ergebnisse an zwei serienmäßigen mit Abgaskatalysator und Lambdasonde ausgerüsteten Kraftfahrzeugen der oberen Mittelklasse über Laufleistungen im Feldtest unter typischen Straßenverkehrsbedingungen von 80 000 km dokumentiert sind, wobei beide Fahrzeuge mit dem gleichen Referenzkraftstoff betrieben wurden, mit dem einzigen Unterschied, daß das eine Fahrzeug mit dem mit Ferrocen additivierten Referenzkraftstoff betrieben wurde. Der mit Ferrocen additivierte Kraftstoff ist über das gesamte Versuchsprogramm mit einer Ferrocenkonzentration von 15 Gew.-ppm eingesetzt worden.

Figur 1 dokumentiert den OZ-Bedarfsanstieg in den Motoren der beiden Testfahrzeuge im Vergleich. Die Ergebnisse sind ausgedrückt als Vorverstellung -Kurbelwinkel in Abhängigkeit von der Laufleistung in km und wurden mit demselben Referenzkraftstoff gemessen. Die Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede in beiden Motoren, jedoch ist der OZ-Bedarfsanstieg ab ca. 50 000 km Laufleistung für den mit Ferrocen betriebenen Motor geringfügig verbessert.

Figur 2 zeigt die Kraftstoffverbrauchswerte im Vergleich der beiden Testfahrzeuge, aus denen sich ein deutlich geringerer Verbrauch des mit Ferrocen betriebenen Fahrzeugs nachweisen läßt.

Figur 3 weist die CO-Emissionen aus, gemessen nach der standardisierten Meßmethode im sog. FTP-Zyklus. Die Emission an Kohlenmonoxid des mit Ferrocen betriebenen Fahrzeugs sind deutlich geringer.

Aus Figur 4 ist ersichtlich, daß die C_xH_y Emissionen (Kohlenwasserstoffe) ab ca. 40 000 km Laufleistung bei ferrocenadditiviertem Kraftstoffbetrieb geringer werden.

Figur 5 dokumentiert eine deutliche Verringerung der NO_x -Emissionen.

Figur 6 zeigt Ergebnisse der Analyse der in beiden Fahrzeugen verwendeten Schmieröle auf Abriebelemente. Die Meßwerte wurden ermittelt aus sog. Nullproben (niedrige Werte) unmittelbar nach dem Ölwechsel und aus den Endproben (hohe Werte), welche am Ende des Ölwechselintervalls gezogen und analysiert wurden.

Es zeigt sich, daß das bei Ferrocenzusatz zum Kraftstoff besonders interessierende Element Eisen als Fe analysiert) beim Betrieb mit additiviertem Kraftstoff erwartungsgemäß höher ist, jedoch ist kein Anstieg über die Laufleistung zu beobachten.

Figur 7 zeigt als weiteres Beispiel der Abriebelemente analoge Meßergebnisse wie Figur 6 für das Element Kupfer Cu, wobei die Cu-Gehalte der Schmierölendproben des mit ferrocenadditiviertem Kraftstoff betriebenen Fahrzeugs über die gesamte Laufleistung niedrigere Werte ausweisen.

Figur 8 und Figur 9 zeigen den Druckverlauf an einem druckindizierten 1-Zylindermotor als Prüfmotor, wobei die in Figur 8 wiedergegebene Kurvenschar ca. 30 Verbrennungsabläufe mit ferrocenadditiviertem Kraftstoff und die in Figur 9 wiedergegebene Kurvenschar die entsprechenden Verläufe ohne Ferrocenzusatz unter sonst identischen Betriebsbedingungen darstellt. Es ist zu erkennen, daß durch Ferrocen eine deutliche Vergleichmäßigung der Zyklusvariationen und damit günstige Bedingungen für Motorlauf und Kraftstoffausnutzung bewirkt wird.

Ansprüche

1. Verfahren zum Betreiben mit einem unverbleiten flüssigen Kraftstoff enthaltend einen Zusatz von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-ppm Ferrocen eines mit einem Abgaskatalysatorsystem zur Abgasnachverbrennung ausgerüsteten Otto-Motors.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein geregeltes Katalysatorsystem, aufgebaut auf einem Schüttgut- oder monolithischen Träger mit einer Beschichtung aus einem Edelmetall, einer oxidischen Metallverbindung oder einer Kombination aus beiden, Verwendung findet.

Fig.1 OZ-Bedarfsanstieg NVK clear

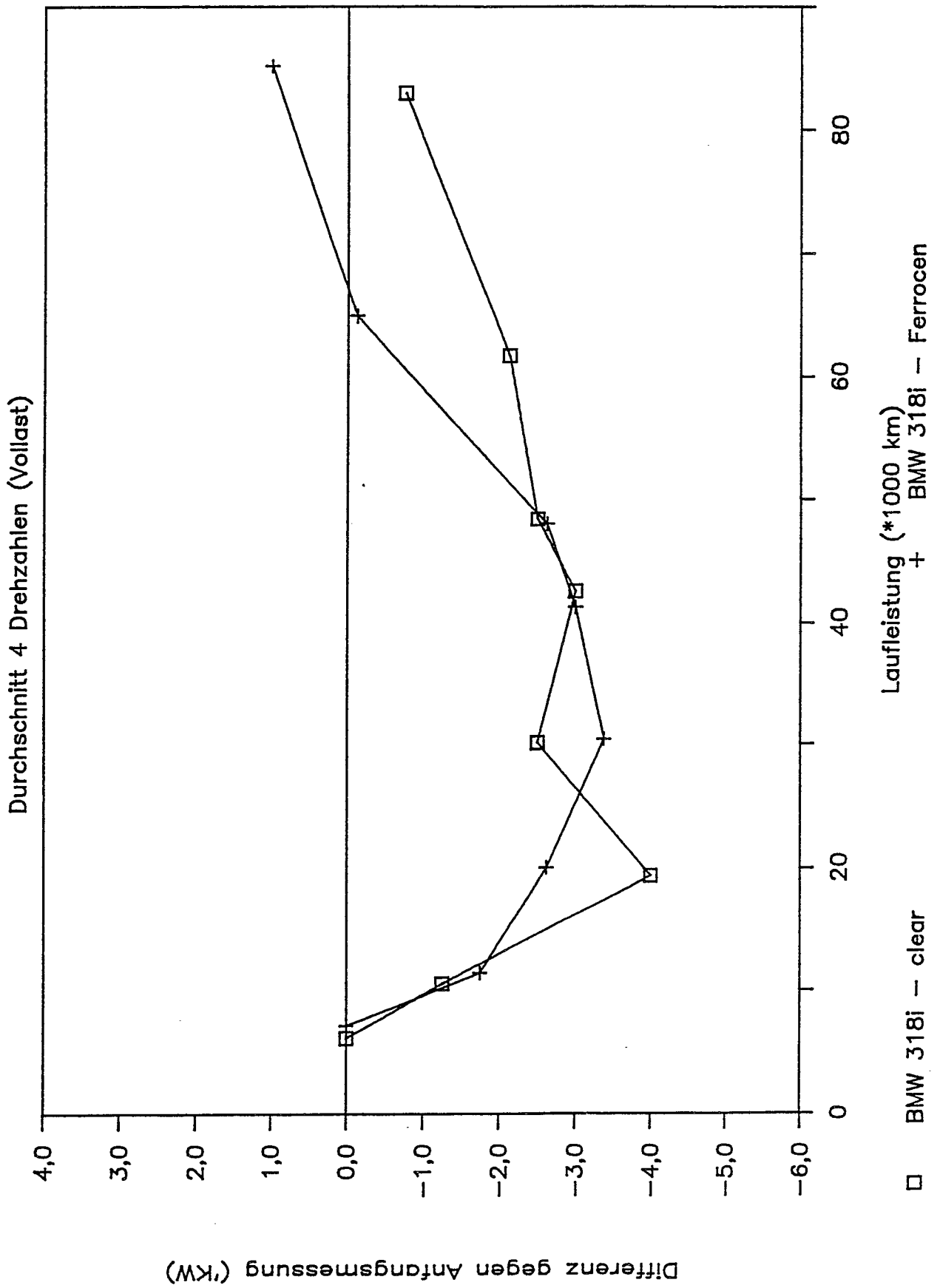


Fig.2 Kraftstoffverbrauch BMW 318i

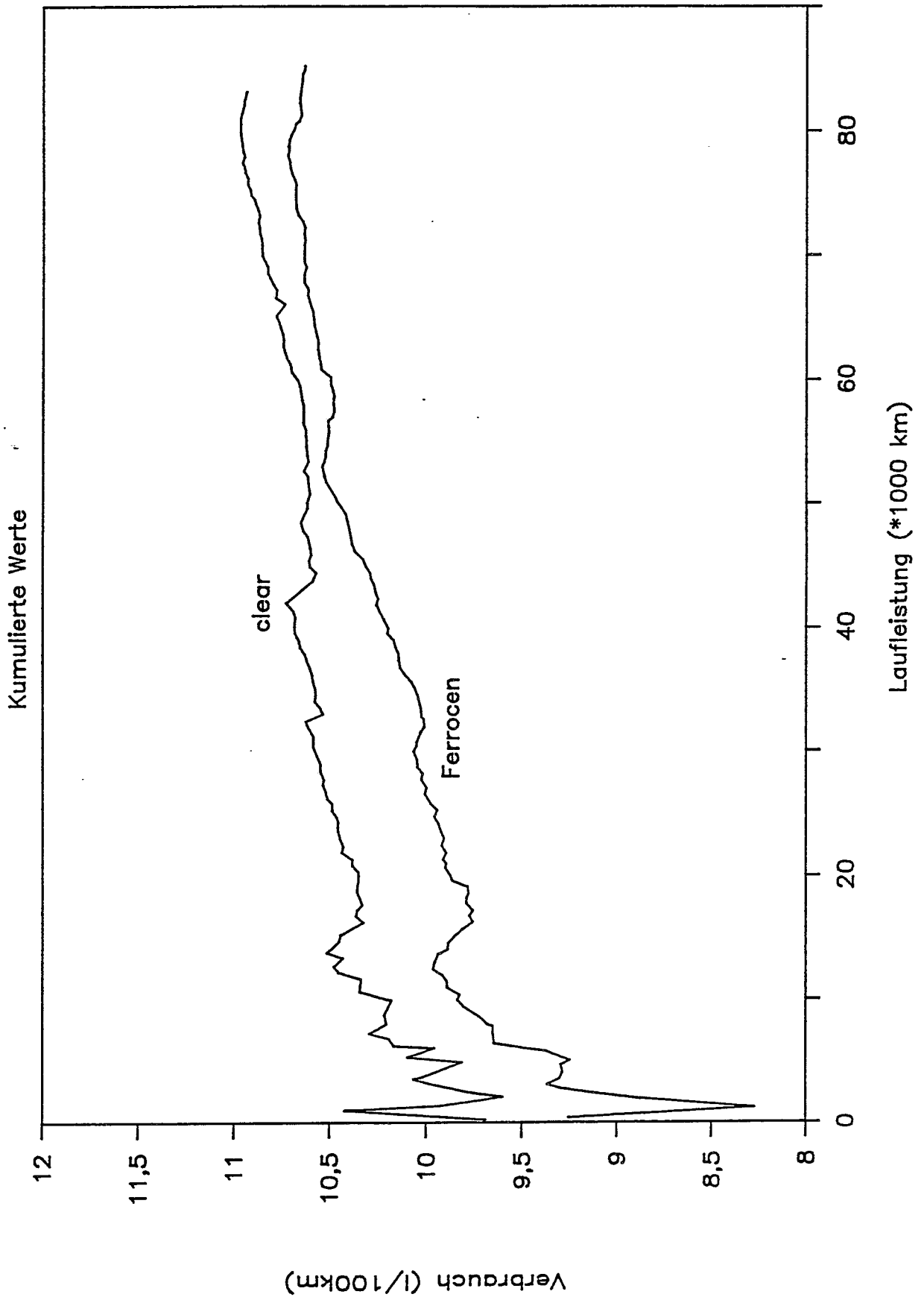


Fig.3 CO-Emissionen FTP 75 (kalt)

Test-Kraftstoff : CEC-RF-08-T-85

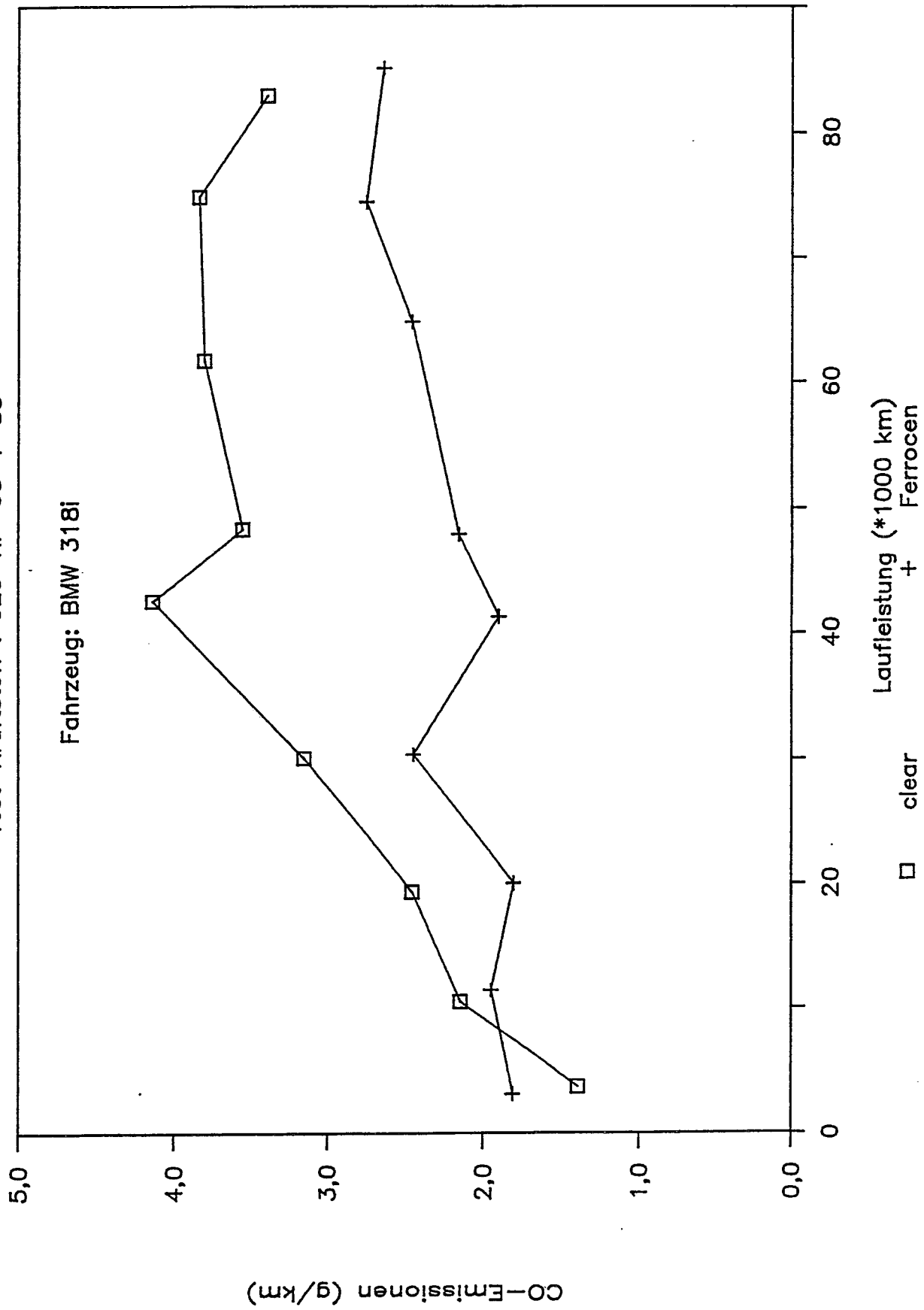


Fig.4 CxHy-Emissionen FTP 75 (kalt)

Test-Kraftstoff : CEC-RF-08-T-85

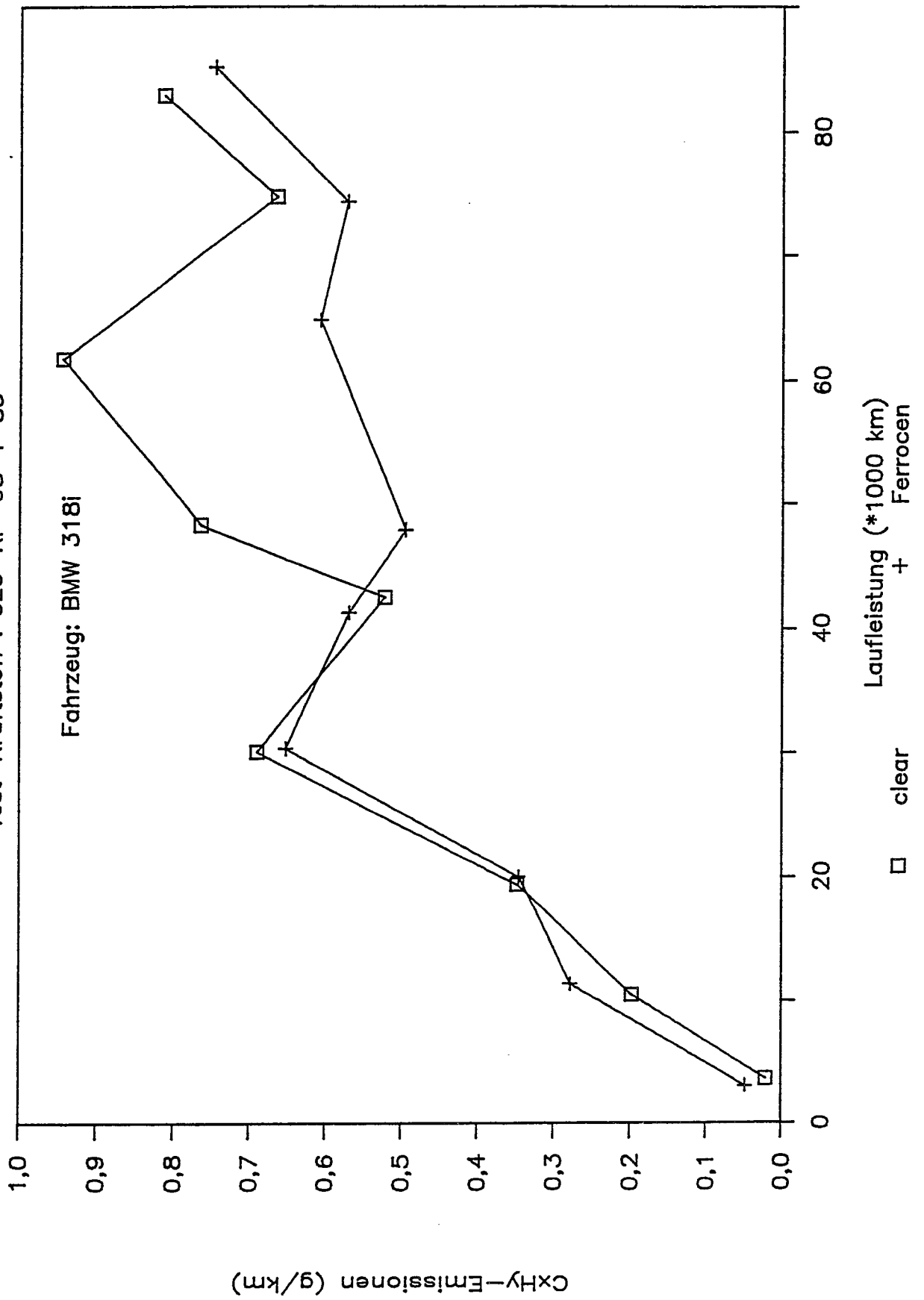
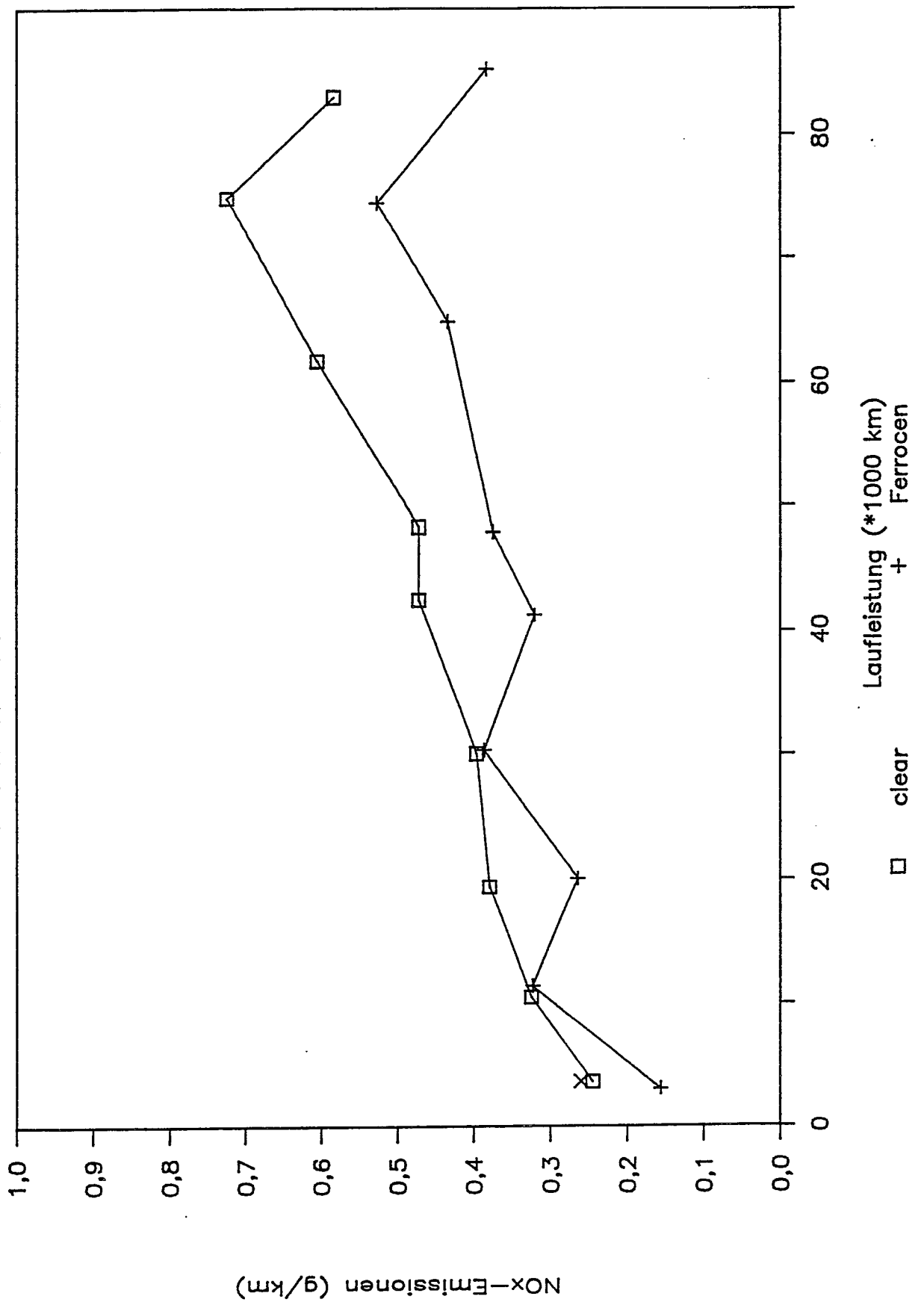


Fig.5 NOx-Emissionen FTP 75 (kalt)

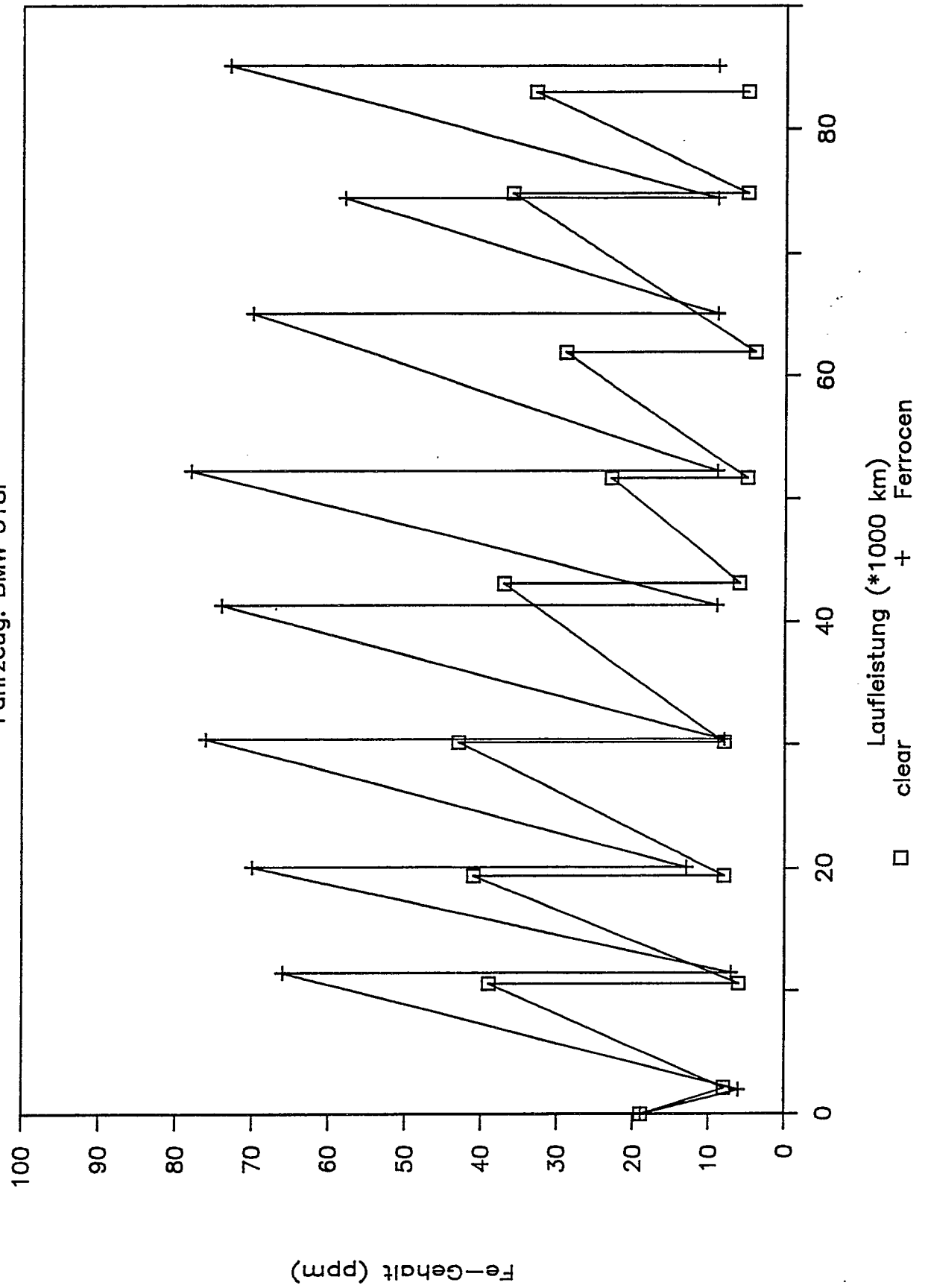
Test-Kraftstoff : CEC-RF-08-T-85



Abrieb-Elemente im Motoröl

Fahrzeug: BMW 318i

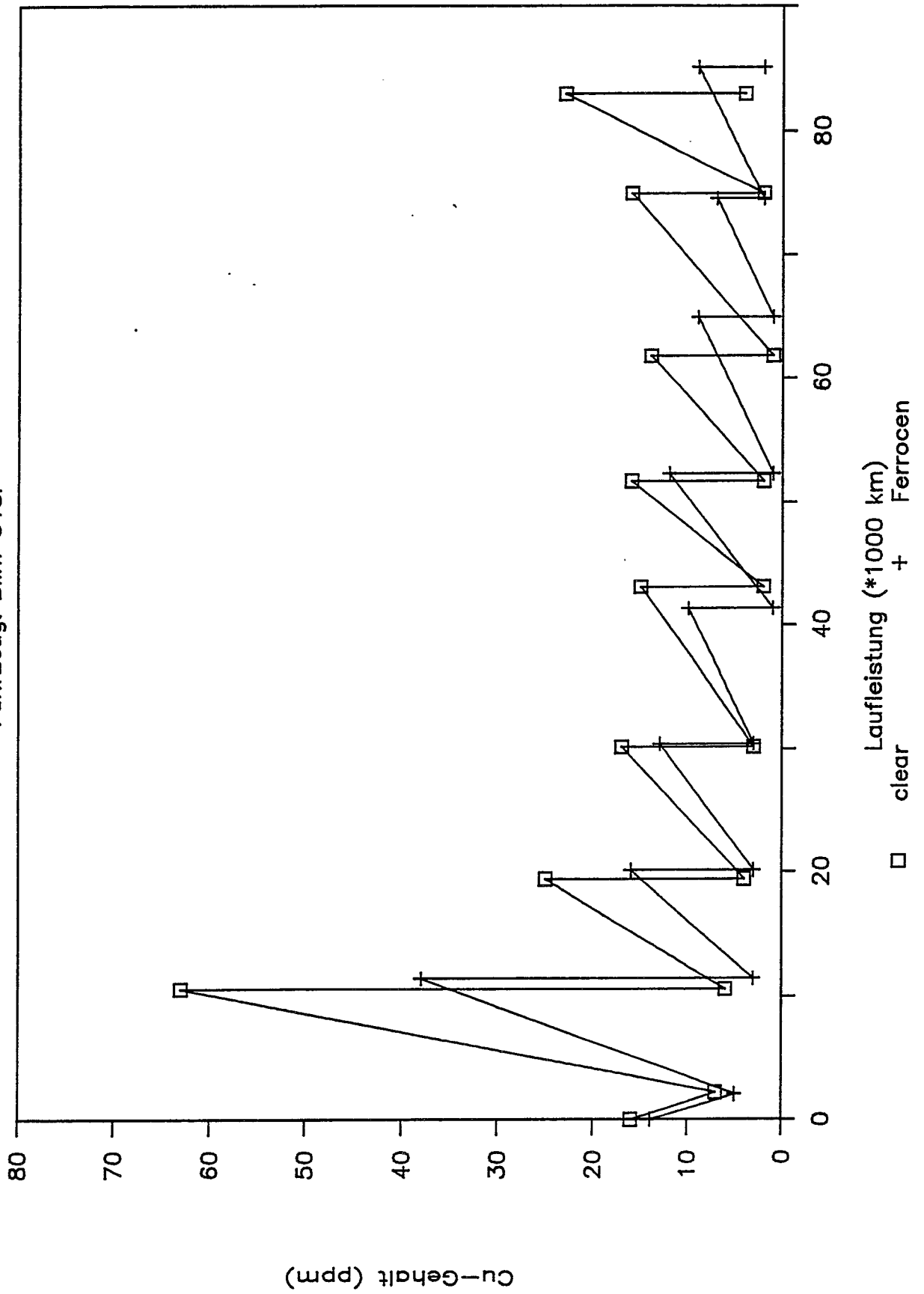
Fig. 6



Abrieb-Elemente im Motoröl

Fahrzeug: BMW 318i

Fig. 7



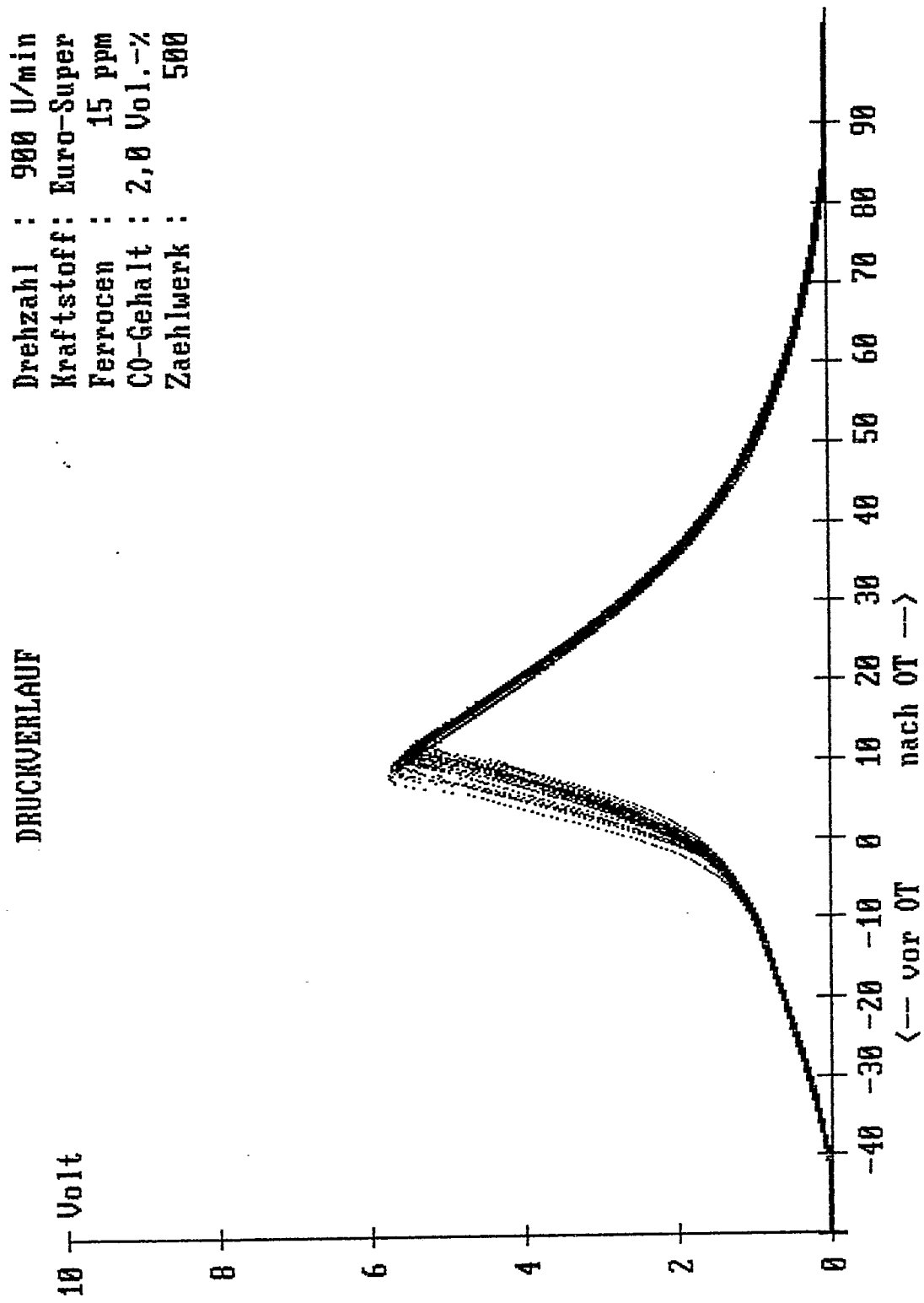


Fig. 8

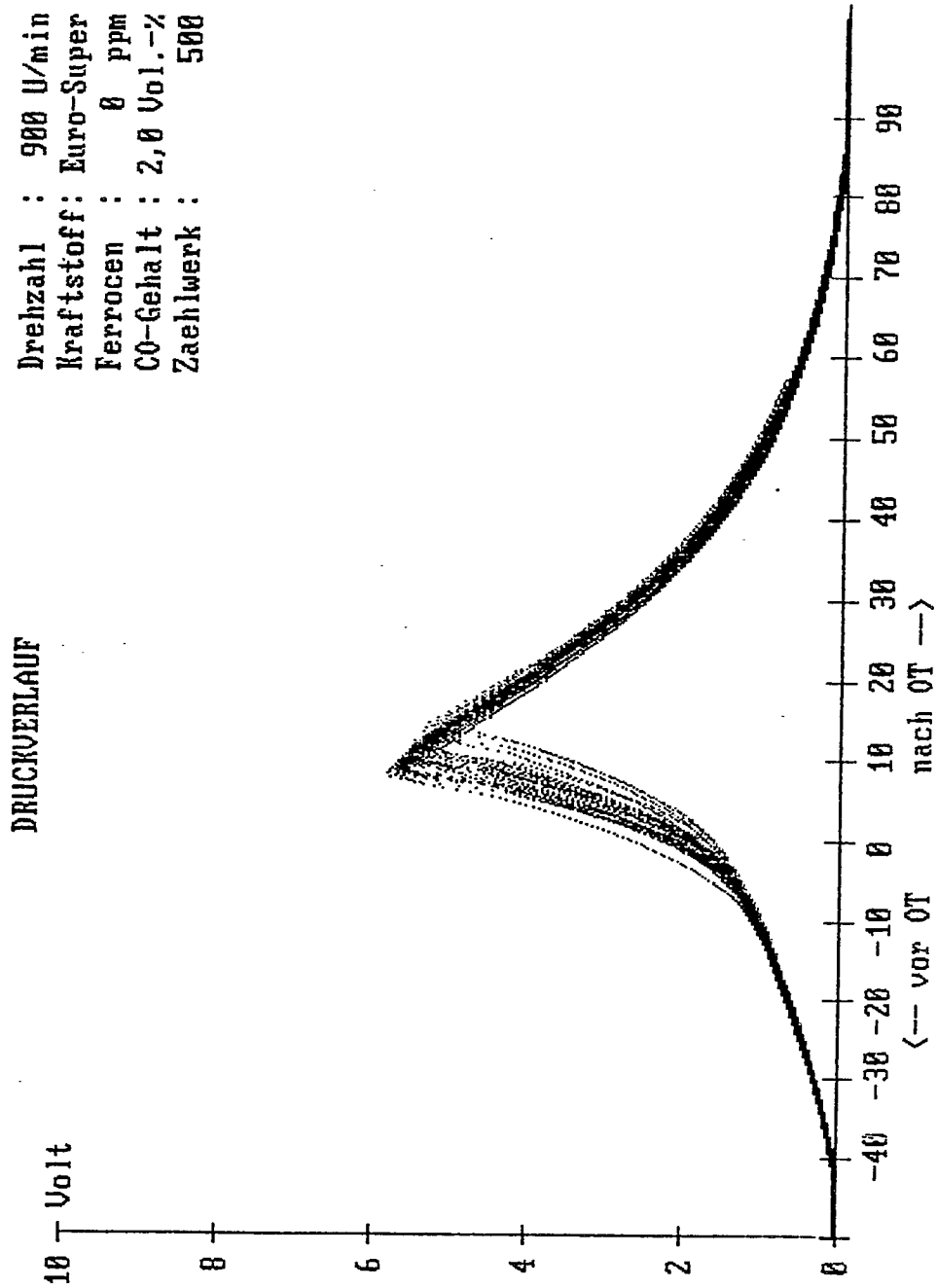


Fig. 9



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 12 1294

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	US-A-4 444 565 (CROUDACE) * Insgesamt * ---	1,2	C 10 L 1/30
Y	US-A-4 082 517 (NIEBYLSKI et al.) * Insgesamt * ---	1,2	
A	US-A-4 139 349 (PAYNE) * Insgesamt * ---	1,2	
A	US-A-3 341 311 (PEDERSEN) * Insgesamt * ---	1,2	
A	US-A-3 410 670 (LE SUER) * Insgesamt * ---	1,2	
A	FR-A-1 098 800 (SHELL) * Insgesamt * ---	1,2	
A	FR-A-1 094 786 (HERCULES POWDER) * Insgesamt * ---	1,2	
A	US-A-4 389 220 (KRACKLAVER) * Insgesamt * -----	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 10 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-04-1989	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			