

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 505 801 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92103953.3**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 1/04**, C10L 1/06,
C10L 1/16

22 Anmeldetag: **07.03.92**

30 Priorität: **27.03.91 DE 4109998**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.09.92 Patentblatt 92/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Starke, Klaus**
Haalbergstrasse 5
W-6719 Weisenheim(DE)
Erfinder: **Greif, Norbert, Dr.**
Im Woogtal 3
W-6719 Bobenheim(DE)
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
W-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Kraftstoff für Brennkraftmaschinen.**

57 Kraftstoffe für Brennkraftmaschinen, insbesondere Verbrennungsmotoren, enthaltend Dicyclopentadien als Antiklopfmittel.

EP 0 505 801 A1

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Brennkraftmaschinen, insbesondere Verbrennungsmotoren, enthaltend Dicyclopentadien als Octanzahl-erhöhendes Mittel.

Es ist bekannt, den Kraftstoffen zur Erhöhung der Klopfestigkeit metallorganische Verbindungen wie Bleitetramethyl oder -ethyl oder Metallcarbonyle wie Eisenpentacarbonyl, Cyclopentadienylmangantricarbonyl, Manganpentacarbonyl, Mg-Cyclopentadienyl oder Ferrocen als Antiklopfmittel zuzusetzen.

Alle diese Substanzen haben den Nachteil, daß sich deren Verbrennungsprodukte (Metalloxide) in störender Weise sowohl im Motor als auch in der Umwelt ablagern und so zur Kontamination führen.

Aus der US-4 387 257 ist es bekannt, Kraftstoffen als Antiklopfmittel bicyclische Diolefine zuzusetzen. Als Vertreter dieser Bicyclen ist ausschließlich Norbornadien und seine Derivate genannt. Die damit erreichte Erhöhung der ROZ (Researchoctanzahl) ist jedoch ausweislich der dort angegebenen Versuche gering.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Kraftstoffe mit Additiven zur Verfügung zu stellen, die nicht zur Bildung von Metalloxiden führen und trotzdem eine merkliche Erhöhung der Klopfestigkeit, d.h. der Octanzahl, bewirken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch Zusatz von gegebenenfalls C₁-C₄-alkylsubstituierten Dicyclopentadien eine extrem octanzahlerhöhende Wirkung bei gleichzeitig optimaler Verbrennung erzielt wird.

Die Zusatzmengen betragen dabei je nach Anforderung zwischen 0,01 und 60 Vol.%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Vol.%, insbesondere 0,1 bis 15 Vol.%, bezogen jeweils auf den fertigen Gesamtkraftstoff. Die Entstehung schädlicher Emissionen wird dadurch ausgeschlossen.

Unter Kraftstoffen sind in der Regel Gemische von Kohlenwasserstoffen, insbesondere flüssigen Kohlenwasserstoffen, zu verstehen, die im wesentlichen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Zusätzen von aromatischen oder cycloaliphatischen Komponenten bestehen.

Kraftstoffe, in denen das Dicyclopentadien insbesondere mit Vorteil eingesetzt werden kann, sind Kraftstoffe mit einer ROZ über 95. (Die Researchoctanzahl (ROZ) wird in der DIN 51 756 definiert.)

Bei den genannten Kraftstoffen handelt es sich z.B. um Eurosuper oder Superplus-Qualitäten nach DIN 51 607, um Kraftstoffe nach DIN 51 600 (mit 0,15 g Pb/l), aber auch um Kraftstoffe für Hoch- und Höchstleistungsmaschinen.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe können auch Methanol und Ethanol oder höhere Alkohole als Lösungsvermittler, Aceton oder Ether, wie z.B. Methyl-tert.butyl-ether oder ähnliche Verbindungen enthalten.

Bei Dicyclopentadien handelt es sich um eine tricyclische Verbindung, deren systematischer Name Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien ist und die im Handel erhältlich ist (siehe Römpf, Chemielexikon, 8. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1981, S. 943).

Neben dem Dicyclopentadien sind auch dessen C₁-C₄-alkylsubstituierte Derivate einsetzbar, wobei das Methylderivat bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe können neben dem Dicyclopentadien noch andere übliche Antiklopfmittel enthalten, wie z.B. Metall- und/oder Carbonylgruppen-haltige Produkte, soweit sie mit Dicyclopentadien verträglich sind.

Weiterhin kann der Kraftstoff auch andere Benzinadditive, wie z.B. Vergaserdetergents (vgl. hierzu DE-OS 38 38 918), Vergaservereisungsverhinderer (Antiicings), Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien und/oder Einlaßsystemreiniger wie z.B. Polyisobutylamin und dessen Derivate in den wirksamen Mengen enthalten. Diese Additive sind allgemein üblich und jeweils im Handel erhältlich. Die jeweils einzusetzenden Mengen sowie die Additive im einzelnen sind dem Fachmann geläufig und mehrfach in der Literatur beschrieben, z.B. M.W. Ranney, "Fuel additives for internal combustion engines, Recent developments", 1978, und M.T. Gillies, "Chemical Additives for fuels, Development since 1978", 1982, beide erschienen bei Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., USA, und die dort zitierte Literatur. Weiterhin ist zu nennen: "Fuel additives: Keys to quality, distribution and performance", Automotive Engineering, October 1985, S. 86-94; M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978.

Die Brennkraftmaschinen umfassen Kolbenriebwerke und Gasturbinen, wobei als Kolbenriebwerke Verbrennungsmotoren, insbesondere Ottomotoren, bevorzugt zu nennen sind.

Mit den erfindungsgemäßen Kraftstoffen wird nicht nur eine Erhöhung der Octanzahl und der Klopfestigkeit erreicht, sondern es wird darüber hinaus auch das Brennverhalten eines Ottomotors allgemein optimiert. So wird auch eine optimale Brennstoffausnutzung erreicht, so daß sich der spezifische Verbrauch erniedrigt.

Beispiel 1

Prüfmotor:

In einem Octanzahlprüfmotor, Bauart CFR wurde nach DIN 51 756 ein Gemisch aus i-Octan und n-Heptan, enthaltend steigende Mengen an DCP, untersucht. Dabei wurde folgende octanzahlerhöhende Wirkung gefunden:

Kraftstoffgemisch i-Octan/n-Heptan 9:1	ROZ (ohne DCP)	DCP (Vol.%)	ROZ nach DCP-Zusatz	Δ ROZ
9 : 1	90	0,1	90,5	0,5
9 : 1	90	0,5	91,3	1,3
9 : 1	90	1,0	92,0	2,0
9 : 1	90	5,0	95,3	5,3
9 : 1	90	10	98,4	8,4
ROZ = Researchoctanzahl, DCP = Dicyclopentadien				

Beispiel 2

Ein Kraftstoff, enthaltend

57,8 Vol.% i-Octan

10,2 Vol.% n-Heptan

15,0 Vol.% Toluol

8,5 Vol.% MTBE (Methyl-tert.butyl-ether)

8,5 Vol.% DCP

weist eine ROZ von 99,6 und eine Motoroctanzahl (MOZ) von 90,4 auf. Setzt man diesen Kraftstoff in einem Hochleistungsmotor ein, so wird im Vergleich zum Betrieb dieses Motors mit einem Kraftstoff ähnlichen Klopfverhaltens eine um 2 bis 3 % höhere Leistung über dem gesamten Drehzahlbereich bei klopfreiem Betrieb gefunden.

Ein um etwa 2 % niedrigerer spezifischer Verbrauch trat ebenfalls auf.

Patentansprüche

1. Kraftstoff für Brennkraftmaschinen, enthaltend 0,01 bis 60 Vol.%, bezogen auf den Gesamtkraftstoff, gegebenenfalls C₁-C₄-alkylsubstituiertes Dicyclopentadien.

2. Kraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,1 bis 30 Vol.%, bezogen auf den Gesamtkraftstoff, des gegebenenfalls substituierten Dicyclopentadiens enthält.

3. Kraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Kraftstoff für Verbrennungsmotoren, vorzugsweise Ottomotoren handelt.

4. Kraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine ROZ von über 95 aufweist.

5. Kraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich andere Antiklopfmittel enthält.

6. Kraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er metallfrei ist.

7. Kraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er neben Antiklopfmitteln andere übliche Benzinadditive in wirksamen Mengen enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 3953

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 387 257 (PHILLIPS PETROLEUM) * Ansprüche 1-12 * ---	1,2,3	C10L1/04 C10L1/06 C10L1/16
A	FR-A-1 060 986 (ETAT FRANCAIS) * Ansprüche 1,2 * ---	1	
A	GB-A-842 140 (ESSO) * Ansprüche 1-3 * ---	1	
A	US-A-3 381 046 (ESSO) * Anspruch 1 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C10L C07C
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 JULI 1992	Prüfer OSWALO DE HERDT
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	