

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 605 857 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93120859.9**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 1/02, C10L 1/18**

22 Anmeldetag: **23.12.93**

30 Priorität: **07.01.93 DE 4300207**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.07.94 Patentblatt 94/28

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

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Wenderoth, Bernd, Dr.**
Schwalbenstrasse 26
D-68623 Lampertheim(DE)
Erfinder: **Thomas, Juergen, Dr.**
Merowinger Strasse 5
D-67136 Fussgoenheim(DE)
Erfinder: **Schmidt, Helmut**
Thomas-Mann-Strasse 112
D-67170 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Beringer, Hans-Peter**
Rippesterstrasse 47a
D-67304 Eisenberg(DE)
Erfinder: **Starke, Klaus**
Haalbergstrasse 5
D-67273 Weisenheim(DE)

54 **Mineralische schwefelarme Dieselkraftstoffe.**

57 Mineralische schwefelarme Dieselkraftstoffe mit einem Siedebeginn über 160 °C und einem Siedeende unter 420 °C, die ein pflanzliches Öl, insbesondere Rizinusöl, als Schmierfähigkeitsverbesserer enthalten.

EP 0 605 857 A1

Die Erfindung betrifft mineralische schwefelarme Dieselkraftstoffe mit einem Siedebeginn über 160 °C und einem Siedeende unter 420 °C, die ein pflanzliches Öl als Schmierfähigkeitsverbesserer enthalten.

Gegenwärtig werden in steigendem Maße in verschiedenen europäischen Ländern, insbesondere in Skandinavien, verstärkt schwefelarme Mitteldestillate als Dieselkraftstoffe eingesetzt, die aufgrund dieser
 5 Eigenschaften zu schadstoffärmeren Abgasen beitragen. Solche Dieselkraftstoffe zeigen jedoch eine deutlich verminderte Schmierfähigkeit, was zu teilweise hohem mechanischen Verschleiß in Verteilereinspritzpumpen von Dieselmotoren führt.

Als Verschleißschutzadditive sind in diesem Fall Phosphat- oder Metall-haltige Verbindungen möglich, die jedoch wiederum zu Belastungen im Abgas führen und eventuelle Katalysatoren schädigen.

10 Es ist bekannt, pflanzliche Öle als Ersatz oder partiellen Ersatz für übliche Dieselkraftstoffe zu benutzen. So wurden 3 % bis 33 % Sojaöl (Forester et al., "Energy Biomass Wastes VI. Symp", Proc. 1129-43, 1982) oder eine Mischung aus 52 % Rizinusöl und 30% Ethanol (Navas et al., Rev. Ion 1985,9, 51-68, CA 107,99423 c, 1987) als Bestandteile von Dieselkraftstoffen eingesetzt.

Weiterhin ist bekannt, daß Rizinusöl die Schmierfähigkeit von Alkoholen als Dieseleratzkraftstoff verbessern kann (Pitkanen et al., VTT Symp. 1986, 69, 26-39; Hardenberg, SAE Int. Fuels Lubr. Meet. 1987, Pap. 872093) und daß es als Ölkomponente in Motorenschmierölen zusammen mit Molybdänverbindungen eingesetzt werden kann (JP 62,215,697, CA 107,239647f).

Derartige Mischungen sind jedoch als alkoholische Dieseleratzkraftstoffe nicht mit dem obengenannten mineralischen schwefelarmen Dieselkraftstoffen zu vergleichen.

20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, mineralische schwefelarme Dieselkraftstoffe zur Verfügung zu stellen, die eine ausreichende Schmierfähigkeit aufweisen, so daß es zu keinem größeren Verschleiß im Motor bzw. dem Verteilereinspritzpumpensystem kommt, und die nicht zu einer Belastung des Abgases durch nicht verbrennbare Verbindungen führen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß pflanzliche Öle, insbesondere Rizinusöl, als Schmierfähigkeitsverbesserer für mineralische schwefelarme Dieselkraftstoffe geeignet sind.

Die Erfindung betrifft daher mineralische schwefelarme Dieselkraftstoffe mit einem Siedebeginn über 160 °C und einem Siedeende unter 420 °C und einem Schwefelgehalt von 0 bis 500 mg/kg Kraftstoff, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein pflanzliches Öl enthalten.

Die zur Erreichung der gewünschten schmierfähigkeitsverbessernden Wirkung benötigte Dosierhöhe der pflanzlichen Öle liegt bevorzugt zwischen 0,01 und 2,9 % insbesondere zwischen 0,05 und 1,5 %.

Als pflanzliche Öle, die im wesentlichen aus Estern von Glycerin und bestimmten Fettsäuren bestehen, sind nichttrocknende Öle wie Rizinusöl und Erdnußöl, halbtrocknende Öle wie Rapsöl, Maisöl und Sojaöl sowie trocknende Öle wie Sonnenblumenöl und Leinöl einsetzbar. Bevorzugt werden Rapsöl, Sonnenblumenöl und insbesondere Rizinusöl eingesetzt.

35 Bevorzugt sind mineralische schwefelarme Dieselkraftstoffe, die ein Siedeende von unter 350 °C ganz bevorzugt von unter 300 °C aufweisen.

Die mineralischen Dieselkraftstoffe enthalten üblicherweise keinen oder nur geringe Mengen, d.h. bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 8 Gew.-%, insbesondere bis zu 0,8 % Alkohol bezogen auf die Gesamtmenge Kraftstoff. Besonders bevorzugt sind Dieselkraftstoffe, die weniger als 50 mg Alkohol/kg Kraftstoff enthalten.
 40 Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen geringen Schwefelgehalt von 0 bis 500 mg/kg Kraftstoff aufweisen, bevorzugt nur von 0 bis 300 mg/kg, insbesondere von 0 bis 100 mg S/kg Kraftstoff.

Mineralische Dieselkraftstoffe mit einem Schwefelgehalt von 0 bis 500 mg/kg Kraftstoff werden in den Raffinerien durch entsprechende Herstellungsart in an sich bekannter Weise produziert. Die marktüblichen Dieselkraftstoffe weisen einen S-Gehalt von etwa 800 bis 2 000 mg/kg Kraftstoff auf, wobei der maximal zugelassene S-Gehalt von Land zu Land variiert. Weisen die erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe ein
 45 Siedeende von unter 300 °C auf, werden sie auch als "City-Diesel" bezeichnet.

Als pflanzliche Öle können handelsübliche Produkte eingesetzt werden.

Zum Nachweis der schmierfähigkeitsverbessernden Wirkung der pflanzlichen Öle werden zwei verschiedene Meßapparaturen verwendet:

50 Mit Hilfe der Almen-Wieland-Maschine (Fig. 1) wird die maximal anwendbare Kraft F_N (in Newton) gemessen, die über eine Lagerschale aus Stahl auf eine rotierende Stahlwelle ausgeübt wird, um diese zu brechen. Diese Kraft ist um so größer, je besser die Schmierfähigkeit des sich jeweils zwischen Welle und Lagerschale befindlichen Dieselkraftstoffes ist.

Mit Hilfe einer Schwing/Reib-Verschleiß-Apparatur (Fig. 2) wird der volumetrische Verschleiß zweier
 55 Stahlgleitpartner (ruhende Kugel 1, oszillierende Platte 2) gemessen, welche während des Prüflaufs von Dieselkraftstoff umgeben sind. Aus den volumetrischen Verschleißbeträgen wird der Summenverschleißkoeffizient k (in mm^3/Nm) berechnet. Er ist um so kleiner, je besser die Schmierfähigkeit des sich jeweils zwischen Kugel und Platte befindlichen Dieselkraftstoffes ist.

Beispiele

1. Die bei den Untersuchungen eingesetzten Dieseldieselkraftstoffe sind durch folgende physikalische Daten charakterisiert:

- 5 DK 1: City-Diesel aus Schweden
 Dichte (20 ° C) : 0.810 g/ml
 Viskosität (20 ° C): 2,4 mm²/s
 Schwefelgehalt: 3 mg/kg
 Ethanolgehalt: < 50 mg/kg
 10 Methanolgehalt: < 50 mg/kg
 Siedebeginn: 190 ° C
 10 % Volumen: 206 ° C
 50 % Volumen: 224 ° C
 90 % Volumen: 251 ° C
 15 Siedeende: 271 ° C
 DK 2: City-Diesel aus Schweden
 Dichte (20 ° C) : 0.810 g/ml
 Viskosität (20 ° C): 2,5 mm²/s
 Schwefelgehalt: 4 mg/kg
 20 Ethanolgehalt: < 50 mg/kg
 Methanolgehalt: < 50 mg/kg
 Siedebeginn: 192 ° C
 10 % Volumen: 208 ° C
 50 % Volumen: 226 ° C
 25 90 % Volumen: 253 ° C
 Siedeende: 273 ° C
 DK 3: Sommerdiesel aus Deutschland (zum Vergleich)
 Dichte (15 ° C) : 0.836 g/ml
 Viskosität (20 ° C): 4,5 mm²/s
 30 Schwefelgehalt: 800 mg/kg
 Siedebeginn: 164 ° C
 10 % Volumen: 207 ° C
 50 % Volumen: 268 ° C
 90 % Volumen: 349 ° C
 35 Siedeende: 382 ° C

2. Beschreibung der durchgeführten Versuche

2.1. Almen-Wieland-Maschine

Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau. In einem Behälter mit dem zu prüfenden Schmiermittel dreht sich, angetrieben durch einen Elektromotor, mit Drehzahl $n = 200 \text{ min}^{-1}$ eine ungehärtete Stahlwelle (Durchmesser: 6.35 mm) zwischen zwei nicht gehärteten Stahllagerschalen mit einem Bohrungsdurchmesser von 7 mm und einer Länge von 15 mm. Diese beiden Lagerschalen können hydraulisch, zum Aufbringen einer Normalkraft F_N , radial verspannt werden. Die sich dabei einstellende Reibkraft F_R läßt sich an einer Skala des pendelnd aufgehängten elektrischen Antriebmotors ablesen. Die aufgebrachte Normalkraft wird nach je 100 Umdrehungen um 100 N schrittweise gesteigert. Sowohl die Normalkraft als auch die sich einstellende Reibkraft werden in einem Prüfprotokoll festgehalten.

Der Meßbereich der Prüfmaschine geht von 10 N bis 20 000 N Normalkraft.

Die Prüfung gilt in folgenden Fällen als beendet:

1. Der Mitnehmer der Prüfwellen reißt durch Überlastung ab
- 50 2. Verformung der Welle bzw. Ausreiben der Lagerschalen, so daß die beiden Schalen sich gegeneinander abstützen
3. Erreichen des Endes des Meßbereiches

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse aus dem Almen-Wieland Test zusammengefaßt:

Tabelle 1

Almen-Wieland-Test			
Dieselmkraftstoff	Additiv	Dosierung (Gew.-%)	max. anwendbare Kraft (N)
DK 1	-	-	1500 (Vergleich)
DK 1	Rizinusöl	0,05	2500
DK 1	Rizinusöl	0,50	4000
DK 1	Rizinusöl	1,00	4000
DK 1	Rapsöl	1,00	2500
DK 1	Sonnenbl.-öl	1,00	2000
DK 3	-	-	6500 (Vergleich)

Die Ergebnisse wurden durch Doppelbestimmungen abgesichert; sie zeigen, daß die Schmierfähigkeit des schwefelarmen Dieselmkraftstoffs DK 1 mit niedrigem Siedeende durch Additivierung mit Pflanzenölen, insbesondere Rizinusöl, deutlich verbessert werden kann und sich der sehr guten Schmierfähigkeit des handelsüblichen Sommerdiesels DK 3 annähert.

2.2. Schwing/Reib-Verschleiß-Apparatur (Tribometer)

In Figur 2 ist die Prüfkörperanordnung schematisch dargestellt. Die axial bewegliche Stahlkugel wird auf die oszillierende Stahlplatte (Axiallagerring) gepreßt. Während des Prüflaufs sind die Gleitpartner von einem Behälter umgeben, der mit Dieselmkraftstoff gefüllt ist. Vor jedem Prüflauf werden die Gleitpartner (Kugel/Platte) und der Behälter mit einem alkalischen Entfettungsmittel (SU 40) in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit feingefilterter Luft getrocknet.

Nach jedem Prüflauf werden die Kalotte der Kugel sowie die Muldentiefe der Platte vermessen und hieraus die volumetrischen Verschleißbeträge von Kugel (W_V Kugel in mm^3) und Platte (W_V Platte in mm^3) berechnet.

Aus den so bestimmten Größen läßt sich die spezifische Verschleißrate k aus folgender Beziehung ableiten:

$$W_V = W_{V \text{ Kugel}} + W_{V \text{ Platte}} = k \times 2 \times \Delta X \times f \times F_N t \text{ in } \text{mm}^3.$$

Darin bedeuten k der spezifische Summenverschleißkoeffizient, d.h. der Summenverschleißbetrag W_V in mm^3 , bezogen auf die Belastung F_N und die Gleitstrecke s , ΔX die Schwingungsweite, f die Bewegungsfrequenz und t die Versuchsdauer der Laufzeit.

Struktur des Tribosystems:

Grundkörper: Platte; Stahl 100 Cr 6; $R_z = 0.15 \mu\text{m}$; 800 HV10

Gegenkörper: Kugel; Stahl 100 Cr 6; $R_z = 0,15 \mu\text{m}$; 800 HV10

Zwischenstoff:

- Dieselmkraftstoffe:
 - DK 2
 - DK 2 + 0.10 Gew.-% Rizinusöl
 - DK 2 + 0.20 Gew.-% Rizinusöl
 - DK 2 + 0.50 Gew.-% Rizinusöl
 - DK 3

Umgebungsmedium: Atmosphäre ($T_u = 23^\circ \text{C}$)

Belastungsparameter

Belastung: $F_N = 50 \text{ N}$

Bewegungsfrequenz: $f = 50 \text{ Hz}$

Bewegungsamplitude: $\Delta X_s = \pm 0.05 \text{ mm}$ (d.h. Schwingungsweite $\Delta X = 1 \text{ mm}$)

mittlere Grenzflächentemperatur: $T_G \leq 40^\circ \text{C}$

Versuchsdauer: $t = 24 \text{ h}$

Lastspielzahl: $n = 4.32 \times 10^6$

Gleitstrecke: $s = 8640 \text{ m}$

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse (Summenverschleißkoeffizient k) aus den Schwing/Reib-Verschleiß-Versuchen zusammengefaßt:

Tabelle 2

Schwing/Reib-Verschleiß-Test			
Dieseldieselkraftstoff	Additiv	Dosierung (Gew.-%)	k (mm ³ /Nm)
DK 2 (Vergleich)	-	-	1.17×10^{-7}
DK 2	Rizinusöl	0,10	1.46×10^{-8}
DK 2	Rizinusöl	0,20	6.97×10^{-9}
DK 2	Rizinusöl	0,50	6.80×10^{-9}
DK 3 (Vergleich)	-	-	1.10×10^{-8}

Man sieht, daß der Summenverschleißkoeffizient k des schwefelarmen City-Diesels DK 2 durch die Additivierung mit Rizinusöl auf das gleiche Niveau wie bei dem handelsüblichen Dieseldieselkraftstoff DK 3 verringert werden kann; d.h., die Schmierfähigkeit des City-Diesels ist deutlich verbessert worden.

Patentansprüche

1. Mineralische schwefelarme Dieseldieselkraftstoffe mit einem Siedebeginn über 160 °C und einem Siedeende unter 420 °C und einem Schwefelgehalt von 0 bis 500 mg/kg Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein pflanzliches Öl enthalten.
2. Dieseldieselkraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 2,9 Gew.-% des pflanzlichen Öls enthalten.
3. Dieseldieselkraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als pflanzliches Öl Sonnenblumenöl, Rapsöl und/oder Rizinusöl enthalten.
4. Dieseldieselkraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 bis 20 Gew.-% Alkohol enthalten.
5. Dieseldieselkraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Schwefelgehalt 0 - 100 mg/kg Kraftstoff beträgt.
6. Dieseldieselkraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Siedeende unter 300 °C aufweisen.
7. Verwendung von pflanzlichen Ölen als Schmierfähigkeitsverbesserer in mineralischen Dieseldieselkraftstoffen mit einem Siedebeginn von über 160 °C und einem Siedeende unter 420 °C und einem Schwefelgehalt von 0 bis 500 mg/kg Kraftstoff.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dieseldieselkraftstoffe ein Siedeende von unter 300 °C und einen Schwefelgehalt von 0 bis 100 mg/kg Kraftstoff aufweisen.

FIG.1

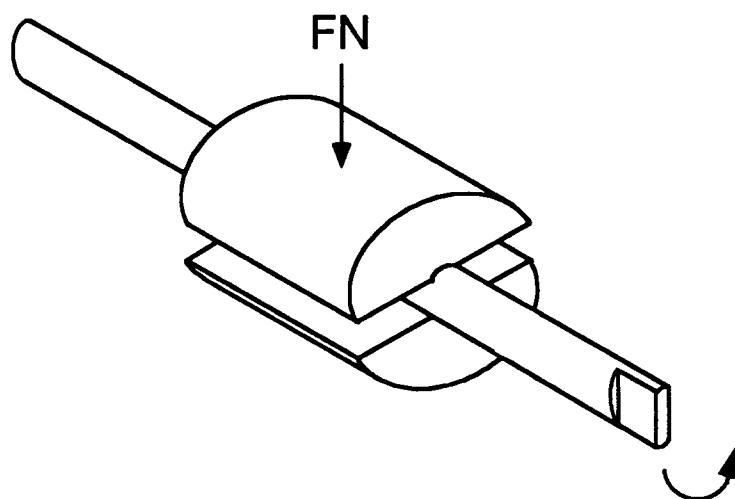
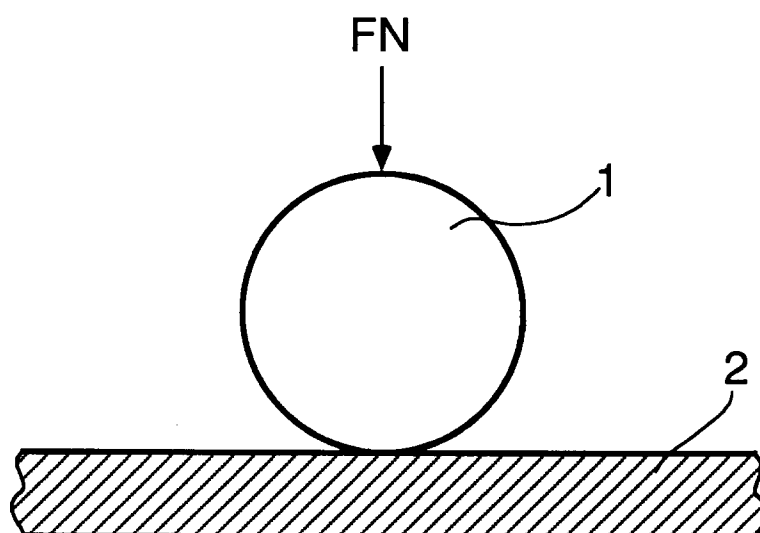


FIG.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0859

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	DE-A-29 30 220 (LANDWIRTSCHAFTSKAMMER SCHLESWIG-HOLSTEIN) * Anspruch 1 *	1,3	C10L1/02 C10L1/18
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 219 (C-363)31. Juli 1986 & JP-A-61 057 686 (KOMATSU LTD) 24. März 1986 * Zusammenfassung *	1,3,4	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 019 (C-090)3. Februar 1982 & JP-A-56 143 296 (YANMAR DIESEL ENGINE CO LTD) 7. November 1981 * Zusammenfassung *	1,3,4	
A	--- GB-A-2 127 433 (ALFREDO O. DIMATERA ET. AL.) * Ansprüche 1-4 *	1,3	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C10L
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. März 1994	De Herdt, O	
KATEGORIE DER GENANTEN 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 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	