



(11) **EP 2 143 778 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.01.2010 Patentblatt 2010/02

(21) Anmeldenummer: **09008881.6**

(22) Anmeldetag: **07.07.2009**

(51) Int Cl.:
C10L 1/198 ^(2006.01) **C10L 1/185** ^(2006.01)
C10L 1/18 ^(2006.01) **C10L 1/02** ^(2006.01)
C10L 1/08 ^(2006.01) **C10L 10/00** ^(2006.01)
C10L 10/02 ^(2006.01) **C10L 10/12** ^(2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **09.07.2008 DE 102008032254**

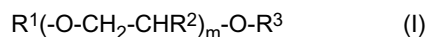
(71) Anmelder: **MAN NUTZFAHRZEUGE AG
80995 München (DE)**

(72) Erfinder: **Jacob, Eberhard, Dr.
82152 Krailing (DE)**

(74) Vertreter: **Held, Stephan et al
Meissner, Bolte & Partner GbR
Postfach 86 06 24
81633 München (DE)**

(54) **Rußarme Dieselkraftstoffe, enthaltend einen Kraftstoffzusatz, deren Verwendung sowie die Verwendung des Kraftstoffzusatzes zur Herstellung von rußarmen Dieselkraftstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft einen rußarmen Dieselkraftstoff, enthaltend einen Kraftstoffzusatz, deren Verwendungen sowie die Verwendung des Kraftstoffzusatzes zur Herstellung von rußarmen Dieselkraftstoffen. Die Dieselkraftstoffe sind mineralbasiert ggf. mit Zusätzen von FAME oder XTL-Dieselmkraftstoffe, die mit Poly-oxa-alkanen der allgemeinen Formel (I) formuliert werden:



In der Formel (I) stehen die Reste R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, R^2 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder H und R^3 ebenfalls für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest. Außerdem ist $m \geq 1$, und der Kraftstoffzusatz im Wesentlichen frei von giftigen Bestandteilen. Derart formulierte Dieselmkraftstoffe weisen bereits bei geringen Poly-oxa-alkan-Gehalt eine deutlich verminderte Rußbildung auf. Der Anteil der vorge-mischten Verbrennung und die Dichte wird erhöht und die volumetrische Heizwertverminderung, die bei Ersatz von CH_2 -Gruppen in langkettigen Alkanen durch O-Gruppen eintritt, kann kompensiert werden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Homogenisierung von Dieselmkraftstoff/Alkanol-Gemischen, bei dem durch Beimischung der beschrie-benen Poly-oxa-alkane ein einphasiger Dieselmkraftstoff erhalten wird. Solche Gemische sind im Hinblick auf sinkende Rohölreserven interessant, weil primäre Alkohole wie Ethanol leicht und kostengünstig aus organischen Ausgangsstoffen hergestellt werden können.

EP 2 143 778 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft rußarm verbrennende Dieseldieselkraftstoffe, die zumindest einen Kraftstoffzusatz enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Kraftstoffzusätzen zur Herstellung solcher Dieseldieselkraftstoffe sowie ein Verfahren zur Verminderung der Rußbildung bei Dieselmotoren und ein Verfahren zur Homogenisierung von Dieseldieselkraftstoff/Alkanol-Gemischen.

[0002] Aufgrund des in den letzten Jahren stark ansteigenden Bedarfs an Öl und der damit verbundenen starken Preissteigerung haben synthetische Kraftstoffe und Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen immer größere Bedeutung erlangt. Solche Kraftstoffe bestehen in der Regel entweder aus Kohlenwasserstoffen, die z.B. mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese aus Rohstoffen wie Gas, Kohle und Pflanzenresten hergestellt werden, oder aus Alkoholen, die z.B. aus Zuckerrohr durch Vergärung gewonnen werden können. Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe werden in der Regel mit Hilfe der XTL-Technologie hergestellt, wobei X ein Platzhalter für Gas (G), Kohle (C) oder Biomasse (B) ist. Die Buchstaben T und L bedeuten in diesem Zusammenhang, dass das Ausgangsprodukt in eine Flüssigkeit umgewandelt wird (to liquids). Die XTL-Technologie basiert häufig auf der Fischer-Tropsch-Synthese bei niedriger Temperatur und liefert einen flüssigen Kraftstoff als Produkt.

[0003] Auf diese Weise synthetisch hergestellte XTL-Dieseldieselkraftstoffe führen gegenüber Mineralöl basierenden Kraftstoffen zu einer um etwa 20 % rußärmeren Verbrennung (J. Krahel et.al., 5th Internat. Colloquium Fuels, Jan.12-13,2005, Edt.: W.J. Bartz, TAE Ostfildern, S.207/212). Eine solche rußärmere Verbrennung ist besonders im innerstädtischen Verkehr erwünscht und wird derzeit und in naher Zukunft durch die maßgeblichen Abgasnormen z.B. bei den Nutzfahrzeugmotoren gemäß EU V (EU-Richtlinie 2006/51/EC) und EU VI (EU-Richtlinie erscheint 2009), gesetzlich eingeschränkt. Eine analoge Gesetzgebung existiert in USA und Japan. Weiterhin erlauben es solche Dieseldieselkraftstoffe, die AGR-Raten (AGR=Abgasrückführung) der Dieselmotoren deutlich zu erhöhen, um so die NO_x Emissionen abzusenkten, ohne dass die Rußemission und der Kraftstoffverbrauch ansteigen. XTL-Kraftstoffe bestehen aufgrund der Herstellungstechnik über die Fischer-Tropsch-Synthese fast ausschließlich aus aromatenfreien Alkanen, deren Dichte mit 0,735 g/ml (Hersteller: Shell) und 0,765 (Hersteller: Sasol) jedoch um 7,6 bis 13 % niedriger ist als die Norm für Dieseldieselkraftstoffe vorschreibt (DIN EN 590, Ausgabe 3.2004 erfordert eine Dichte von 0,820 - 0,845 g/ml). Der Siedebeginn eines solchen Kraftstoffs liegt bei ca. 170°C, das Siedeende bei ca. 330°C. Ein Nachteil bei der Herstellung solcher Kraftstoffe ist ebenfalls, dass bei der Fischer-Tropsch-Synthese überwiegend ein Rohprodukt aus geradkettigen n-Alkanen mit bis zu 60 Kohlenstoffatomen entsteht, die in einem nachfolgenden Crackungs- und Isomerisierungsschritt partiell zu kurzkettigen n-Alkanen und Isoalkanen umgesetzt werden müssen. Dieser weitere Schritt ist erforderlich, weil langkettige n-Alkane in der Regel hohe Festpunkte aufweisen, was die Fließfähigkeit der Kraftstoffe negativ beeinflusst, und bei kalten Temperaturen, wie beispielsweise im Winter, zu einer Verstopfung der Kraftstofffilter führen kann. Durch die Beimischung von Isoalkanen zu der Fraktion von n-Alkanen kann eine Filtrationsfähigkeit auch in der Kälte (Cold Filter Plugging Point, CFPP nach DIN EN 590 im Winter: -20°C) gewährleistet werden, weil Isoalkane in der Regel geringere Festpunkte haben und so die Fließfähigkeit des Gemischs verbessert wird. Neben dem notwendigen Isomerisierungsschritt hat dieses Vorgehen jedoch noch einen weiteren Nachteil. Die Beimischung von Isoalkanen zu den n-Alkanen führt auch zu einem Absinken der Cetanzahl des Kraftstoffs, so dass sich die Zündfähigkeit des Fischer-Tropsch-Kraftstoffs ebenfalls vermindert.

[0004] Auch durch XTL-Dieseldieselkraftstoffe lässt sich die Rußentwicklung bestenfalls halbieren. Alternativ zu deren Verwendung wurde bereits mehrfach nachgewiesen, dass sich eine deutliche Verminderung der Rußbildung auch durch sauerstoffhaltige Kraftstoffzusätze erzielen lässt. Solche Zusätze haben den Vorteil, dass sie zu einer Absenkung der mittleren Verbrennungstemperatur im Zylinder führen und den Anteil an vorgemischter Verbrennung erhöhen. Unter vorgemischter Verbrennung versteht man die Verbrennung eines homogenisierten Gemisches aus verdampften Kraftstoff und Luft im Gegensatz zur Diffusionsverbrennung (Inhomogene Verbrennung von Kraftstofftröpfchen unter Rußbildung). Bisher sind überwiegend Oxygenate als Kraftstoffzusätze erprobt und verwendet worden, bei denen die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome, die gebundene Sauerstoffatome enthalten, größer als +1 ist. Insbesondere wurden Carbonate z.B. Dimethylcarbonat (DMC) und Ester z.B. Dibutylmaleat (DBM) und Fettsäuremethylester (FAME) verwendet, die Carbonylgruppen enthalten. Weiterhin wurden Acetale und Polyacetale z.B. Butylal und Methylal mit einem -C-O-C-O-C- Grundgerüst verwendet, bei dem das zentrale C-Atom an zwei benachbarte O-Atome gebunden ist (A. Bertola, K. Boulouchos, SAE Paper 2001-01-2885). In diesen Fällen sind die Oxidationsstufen des Sauerstoff tragenden C-Atoms mit $\geq +2$ bereits sehr hoch was zu einer entsprechenden Verminderung des Brennwertes führt. Bei Estern mit -C=O(-OR)-Gruppen führt deren Verbrennung zu einer Decarboxylierung unter lokaler CO₂-Abspaltung, so dass der enthaltende Sauerstoff wenig zur Absenkung der Rußbildung beitragen kann. Die Verwendung von solchen Fettsäuremethylestern (FAME nach EN 14214:2003) als Kraftstoff, die ca. 11 % Sauerstoff enthalten, führt zur Absenkung der Partikelemissionen gegenüber Dieseldieselkraftstoff von 40 - 60 % (J. Krahel et.al., 5th Internat. Colloquium Fuels, Jan. 12-13, 2005, Edt.: W.J. Bartz, TAE Ostfildern, S.207/212).

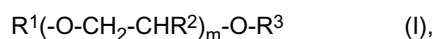
[0005] Darüber hinaus wurden ebenfalls Dialkylether und andere Monoether mit 2 - 24 C-Atomen (WO 1995/025153 sowie US 5 520 710), sowie Ethylen- und Diethylenglykol-Dimethylether (SAE Paper 2000-01-2886) als Kraftstoffzusätze

für Dieseldkraftstoffe beschrieben. Die beschriebenen Etheroxygenate haben jedoch in der Regel entweder nur einen geringen Sauerstoffgehalt bei akzeptablen Kochpunkten, oder bei hohem Sauerstoffgehalt einen sehr niedrigen Kochpunkt, wie etwa Dimethylether oder Diethylether, was deren Verwendung in Kraftstoffen problematisch macht. Hinzu kommt dass viele niedermolekulare Ether eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Peroxiden aufweisen, so dass ihre Verwendung in der Praxis nicht zielführend ist. Die bisher beschriebenen Diethylenglykoldimethylether, insbesondere Cetaner®, ein Gemisch aus 20% 1,2-Dimethoxyethan und 80% Diethylenglykoldimethylether, weisen eine stark rußsenkende Wirkung auf. Bei beiden Komponenten von Cetaner® handelt es sich jedoch um ausgesprochen giftige Stoffe, deren allgemeine Verwendung als Kraftstoff oder Kraftstoffzusatz nicht genehmigungsfähig ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass beide Substanzen relativ leicht flüchtig sind, was im Zusammenhang mit ihrer Giftigkeit zusätzlich problematisch ist.

[0006] Alkohole eignen sich ebenfalls weniger als Kraftstoffsätze, weil sie entweder sehr niedrige Cetanzahlen aufweisen (wie Ethanol oder Methanol), oder aber bei akzeptablen Cetanzahlen schon zu hohe Festpunkte und nur einen geringen Sauerstoffgehalt haben. Bei den niedermolekularen Alkoholen (1 - 4 Kohlenstoffatome) kommt hinzu, dass sie nur schlecht oder gar nicht mit Dieseldkraftstoffen mischbar sind (Nylund et al. "Alcohols /Ethers as Oxygenates in Diesel Fuel", Report TEC 3/2005).

[0007] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die eingangs beschriebenen Dieseldkraftstoffe so weiterzuentwickeln, dass die Nachteile bekannter Dieseldkraftstoffe weitgehend ausgeschlossen werden. Dabei sollen die Dieseldkraftstoffe insbesondere eine verminderte Rußbildung aufweisen und zu einer Absenkung der Verbrennungstemperatur und damit der NO_x -Bildung führen sowie im Wesentlichen frei von giftigen Bestandteilen sein. Ferner sollen die im Dieseldkraftstoff zur Rußverminderung bei der Verbrennung enthaltenen Zusatzstoffe einen möglichst hohen Sauerstoffgehalt aufweisen. Der Sauerstoffgehalt des Kraftstoffs sollte andererseits gerade so niedrig gehalten werden, wie es die rußsenkende Wirkung erfordert, um einen möglichst geringen volumetrischen Brennwertverlust gegenüber Dieseldkraftstoff nach DIN EN 590 zu ermöglichen. Die Siedepunkte der verwendeten Zusatzstoffe sind vorzugsweise so zu wählen, dass sie den Anforderungen der internationalen Normung für Dieseldkraftstoffe (z.B. dürfen nach DIN EN 590 nur 5% der Komponenten höher als 360°C sieden) entsprechen.. Ferner soll der Dieseldkraftstoff ein gutes Kälteverhalten (CFPP nach der Prüfmethode EN 116 in der DIN EN 590) besitzen und damit eine gute Filtrationsfähigkeit in der Kälte ermöglichen. Der Dieseldkraftstoff sollte sich vorzugsweise den Dichteanforderungen der Norm EN 590 nähern. Schließlich sollten die Zündeigenschaften der Dieseldkraftstoffe auf hohem Niveau (Cetanzahl >50) verbleiben. Der Flammpunkt sollte wie bei Dieseldkraftstoff <55°C betragen.

[0008] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass ein Dieseldkraftstoff enthaltend einen Kraftstoffzusatz, umfassend zumindest ein Poly-oxa-alkan der allgemeinen Formel (I):



wobei R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder H, vorzugsweise ein geradkettiger Alkylrest, insbesondere ein Methylrest, und besonders bevorzugt H, ist, R^3 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest, vorzugsweise ein geradkettiger Alkylrest, ist, $m \geq 1$ ist, und wobei der Kraftstoffzusatz im Wesentlichen frei von giftigen Bestandteilen ist, bereitgestellt wird.

[0009] Der Begriff "zumindest ein Poly-oxa-alkan" schließt Gemische von Poly-oxa-alkanen ausdrücklich ein.

[0010] Unter giftig wird giftig nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV 23.12.2004, BGBl. I S 3758) verstanden. Beispielsweise enthält der erfindungsgemäße Dieseldkraftstoff keine Polyethylenglykoldimethylether der Formel $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$ mit $n = 1-3$. Giftige Bestandteile sollen auch teratogene Bestandteile umfassen.

[0011] Die erfindungsgemäßen Dieseldkraftstoffe weisen eine deutlich verminderte Rußbildung auf.

[0012] Des Weiteren führt der Kraftstoffzusatz in Verbindung mit einem Dieseldkraftstoff, insbesondere einem hydrierten Pflanzenöl, vorzugsweise NexBTL, oder einem XTL-Dieseldkraftstoff, zu einer Erhöhung der Dichte und damit einer Kompensation der volumetrischen Heizwertverminderung, die beim Ersatz von CH_2 Gruppen in langkettigen Alkanen durch -O-Gruppen eintritt.

[0013] Ferner wird der Luftbedarf des Motors bis zu einem Drittel abgesenkt. Dies hat eine Reihe von Vorteilen: Der Zylinderfüllungsgrad (Quotient aus Ladedruck und Luftdruck) kann bis zu einem Drittel gegenüber einem Motorenbetrieb mit XTL-Kraftstoff verringert werden. Entsprechend sinkt der Aufwand für die Aufladung (Kompression) der Ladeluft, was dazu führt, dass auf eine teure zweistufige Aufladung verzichtet werden kann und eine billigere einstufige Aufladegruppe eingesetzt werden kann. Weiterhin ist die produzierte Abgasmenge ebenfalls um ca. ein Drittel niedriger wenn der Luftbedarf zur dieselmotorischen Verbrennung um ein Drittel niedriger ist. Die katalytische Abgasnachbehandlung spart dann fast ein Drittel an Katalysatorvolumen und kann intensiviert und vereinfacht werden.

[0014] Die Poly-oxa-alkane leiten sich von Alkanen ab, in denen mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoffatome ersetzt sind.

[0015] Der Rest R^1 bezeichnet bevorzugt einen Alkylrest mit einer Kettenlänge von 1 - 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt einen geradkettigen Alkylrest, da solche die Cetanzahlen der Oxygenate ansteigen lassen. Methyl-, Ethyl-

und n-Butylreste können auch biogen hergestellt werden. Dies ist eine Möglichkeit die Bioalkohole Methanol, Ethanol und n-Butanol einer Veredlung zuzuführen, da deren direkter Einsatz als Dieseldkraftstoffe insbesondere durch deren geringe Zündfähigkeit sehr erschwert ist. Die Cetanzahlen von Methanol, Ethanol und n-Butanol liegen bei 3, 8 bzw. 17.

[0016] Der Rest R^2 bezeichnet bevorzugt einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder H, besonders bevorzugt einen geradkettigen Alkylrest oder H. Der Rest R^2 enthält, besonders bevorzugt 0 bis 2 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 0 bis 1 Kohlenstoffatome. Wenn der Rest R^2 keine Kohlenstoffatome enthält ist $R^2 = H$.

[0017] Aus Kostengründen ist R_2 vorzugsweise H.

[0018] Der Rest R^3 bezeichnet ebenfalls bevorzugt einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt einen geradkettigen Alkylrest oder H.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind R^1 und R^3 ein Methyl-, ein Ethyl- und/oder ein Butylrest. Der Einsatz derartiger Verbindungen führt zu einer verbesserten Löslichkeit des Poly-oxa-alkans im Dieseldkraftstoff, d. h. die Mischbarkeit wird erhöht.

[0020] m ist, wie erwähnt, ≥ 1 , vorzugsweise ≥ 4 , insbesondere 4 - 16 und besonders bevorzugt 1 bis 12. Derartige Verbindungen sind besonders kostengünstig.

[0021] Das Poly-oxa-alkan ist bevorzugt frei von Kohlenstoffatomen mit einer Oxidationszahl $> +1$, besonders bevorzugt frei von Kohlenstoffatomen mit einer Oxidationszahl > 0 .

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das zumindest eine Poly-oxa-alkan ein Polyalkylenglykoldiethylether, insbesondere ein Polyethylenglykoldimethylether der allgemeinen Formel $CH_3O(C_2H_4O)_mCH_3$ ist, wobei $m=4$ oder ein Gemisch von $m=4$ bis $m=12$, vorzugsweise von $m=4$ bis $m=8$, ist. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Tetraethylenglykoldimethylether.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Anfertigungsform wird der Polyalkylenglykoldialkylether ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykoldimethylbutylether, Ethylenglykoldiethylbutylether, Ethylenglykoldibutylether, Diethoxypropan, Diethoxybutan, Ethoxymethoxypropan, Diethylenglykoldiethylmethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldibutylether, Diethylenglykoldibutylether, Triethylenglykoldiethylmethylether, Triethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldibutylether, Triethylenglykoldibutylether, Tetraethylenglykoldiethylmethylether, Tetraethylenglykoldibutylether, Dipropylenglykoldimethylether, und Polypropylenglykoldimethylether mit 3-5 Propyleneinheiten.

[0024] Besonders bevorzugt ist das Poly-oxa-alkan ein Polyethylenglykoldibutylether, insbesondere ein Polyethylenglykoldibutylether mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 300, wie Polyglykol BB 300 (erhältlich von Clariant Produkte GmbH). Mit diesem Poly-oxa-alkan ist die Formulierung von Dieseldkraftstoffen möglich, die bei entsprechend hohem Gehalt den Dichteanforderungen der DIN EN 590 genügen.

[0025] Der Siedepunkt des Poly-oxa-alkans liegt vorzugsweise zwischen etwa 100°C und etwa 450°C , besonders bevorzugt zwischen etwa 150°C und etwa 375°C und ganz besonders bevorzugt zwischen etwa 170°C und etwa 330°C . Wenn der Siedepunkt des Polyoxaalkans gleich oder weniger also ca. 330°C ist, wird dadurch der Anteil der vorge-mischten, rußarmen Verbrennung erhöht und gleichzeitig der Anteil der rußbildenden Diffusionsverbrennung der nicht verdampfbaren Kraftstofftröpfchen erniedrigt.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat das Poly-oxa-alkan einen Schmelzpunkt von weniger als etwa -10°C , vorzugsweise von weniger als etwa -20°C . Dies hat den Vorteil, dass der in der Norm DIN EN 590 geforderte CFFP-Wert beim Mischen mit n-Alkanen (hoher Festpunkt) erreicht werden kann.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat das Poly-oxa-alkan eine Dichte von etwa 0,8 bis etwa 1,1 g/ml, bevorzugt von etwa 0,85 bis etwa 1,0 g/ml. Eine hohe Dichte hat den Vorteil, dass dadurch die eventuell niedrigere Dichte eines Dieseldkraftstoffs ausgeglichen werden kann, so dass der erfindungsgemäße Dieseldkraftstoff die EN 590 Norm erfüllt oder sich dieser Norm annähert.

[0028] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Flammpunkt des Poly-oxa-alkans größer als etwa 55°C . Dies hat den Vorteil, dass die DIN EN 590 erfüllt wird.

[0029] Als Ausgangssubstanz für den erfindungsgemäßen Dieseldkraftstoff kann jeder Dieseldkraftstoff verwendet werden. Bevorzugt ist der verwendete Dieseldkraftstoff jedoch im Wesentlichen frei von aromatischen Bestandteilen, da solche Bestandteile in der Regel für eine verstärkte Rußbildung verantwortlich sind. Besonders bevorzugt werden als Dieseldkraftstoffe hydriertes Pflanzenöl, insbesondere NexBTL, oder XTL-Dieseldkraftstoffe verwendet. XTL, wie hier verwendet, soll Kraftstoffe umfassen, die über ein *gas to liquids* (GTL) *coal to liquids* (CTL) oder *biomass to liquids* (BTL) -Verfahren hergestellt wurden. Am meisten bevorzugt ist die Verwendung von GTL-Dieseldkraftstoff.

[0030] Der verwendete Dieseldkraftstoff hat bevorzugt eine Dichte von etwa 0,7 bis etwa 0,8 g/ml, um die Dichte nicht zu stark unter den genormten Wert von 0,82 g/ml absinken zu lassen und damit auch der volumetrische Heizwert nur geringfügig absinkt.

[0031] Die erfindungsgemäßen, d. h. Kraftstoffzusatz enthaltenden, Dieseldkraftstoffe weisen bevorzugt eine Dichte von etwa 0,8 bis etwa 0,845 g/ml auf, um die Norm (EN 590) annähernd zu erfüllen.

[0032] Der erfindungsgemäße Dieseldkraftstoff ist bevorzugt im Wesentlichen frei von Komponenten mit einem Siede-

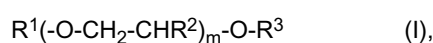
punkt von über etwa 450°C, um die Dieselmotorenstoffsormung bezüglich des Siedeverhaltens zu erfüllen.

[0033] Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Dieselmotorenstoff weniger als 5 Vol.% Komponenten mit einem Siedepunkt von über etwa 360°C (EN590).

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil des Poly-oxa-alkans im erfindungsgemäßen Dieselmotorenstoff bis etwa 20 Vol.%, bevorzugt bis etwa 10 Vol.%, und besonders bevorzugt bis etwa 5 Vol.%. Umso niedriger der Anteil des Zusatzstoffes ist, umso kostengünstiger ist der erfindungsgemäße Dieselmotorenstoff. Zudem fällt die Heizwertabsenkung des erfindungsgemäßen Dieselmotorenstoffs umso geringer aus.

[0035] Insbesondere enthält der erfindungsgemäße Dieselmotorenstoff etwa 5 bis 20 Vol.% Fettsäuremethylester (FAME). Dies hat den Vorteil, dass die biogenen Bestandteile des Dieselmotorenstoffes erhöht werden, was im Übrigen in vielen Ländern gesetzlich vorgeschrieben ist. Darüber hinaus besitzt FAME die Eigenschaft, als Lösungsvermittler zu dienen. Dies hat den Vorteil, dass mehr Poly-oxa-alkan der allgemeinen Formel (I) in dem Dieselmotorenstoff in Lösung gebracht werden kann. Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Dieselmotorenstoff etwa 5 bis 10 Vol.% FAME. Dies hat den Vorteil, dass dadurch bis zu etwa 10 Vol.% Poly-oxa-alkan, insbesondere Polyethylenglykoldimethylether der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{CH}_3$, wobei $m = 4$ bis $m = 8$, ist, in Lösung gebracht werden können.

[0036] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Kraftstoffzusatzes zur Herstellung von Dieselmotorenstoffen. Die verwendeten Kraftstoffzusätze umfassen zumindest ein Poly-oxa-alkan der allgemeinen Formel (I):



wobei R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder H ist, R^3 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, $m \geq 1$ ist, und wobei der Kraftstoffzusatz im Wesentlichen frei von giftigen Bestandteilen ist, wobei giftig wie vorstehend definiert verstanden werden soll.

[0037] Es gelten für R_1 , R_2 , R_3 und m die gleichen Definitionen wie vorstehend erwähnt. Die vorstehend genannten bevorzugten Poly-oxa-alkane, beispielsweise die erwähnten Polyalkylenglykoldialkylether, sind bei der Verwendung ebenfalls bevorzugt.

[0038] Das erfindungsgemäß verwendete Poly-oxa-alkan ist bevorzugt frei von Kohlenstoffatomen mit einer Oxidationszahl $> +1$, besonders bevorzugt frei von Kohlenstoffatomen mit einer Oxidationszahl > 0 .

[0039] Bevorzugt ist das Poly-oxa-alkan ein Polyethylenglykoldibutylether. Durch die Verwendung dieses Poly-oxa-alkans ist die Herstellung von Dieselmotorenstoffen möglich, die den Dichteanforderungen der EN 590 genügen.

[0040] Ebenfalls bevorzugt ist Polyethylenglykoldimethylether, insbesondere Tetraethylenglykoldimethylether.

[0041] Der Siedepunkt des verwendeten Poly-oxa-alkans liegt zwischen etwa 100°C und etwa 450°C, vorzugsweise zwischen etwa 150 und etwa 375°C und besonders bevorzugt zwischen etwa 170 und etwa 330°C. Wenn der Siedepunkt des Polyoxaalkans gleich oder weniger als 300 °C ist, wird dadurch der Anteil der vorgemischten, rußarmen Verbrennung erhöht und gleichzeitig der Anteil der rußbildenden Diffusionsverbrennung der nicht verdampfbaren Kraftstofftröpfchen erniedrigt.

[0042] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat das Poly-oxa-alkan einen Schmelzpunkt von weniger als etwa -10°C, vorzugsweise von weniger als etwa -20°C.

[0043] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat das Poly-oxa-alkan eine Dichte von etwa 0,8 bis etwa 1,1 g/ml, bevorzugt von etwa 0,85 bis etwa 1,0 g/ml. Eine hohe Dichte hat den Vorteil, dass durch Verwendung eines solchen Zusatzstoffes eine eventuell niedrigere Dichte eines Dieselmotorenstoffs ausgeglichen werden kann, so dass der erfindungsgemäße Dieselmotorenstoff die EN 590 Norm erfüllt.

[0044] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Flammpunkt des Poly-oxa-alkans größer als etwa 55°C. Dies hat den Vorteil, dass die DIN EN 590 erfüllt wird.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Poly-oxa-alkan zur Herstellung eines Dieselmotorenstoffs verwendet, der im Wesentlichen frei von aromatischen Bestandteilen ist. Besonders bevorzugt wird das Poly-oxa-alkan zur Mischung mit hydriertem Pflanzenöl, insbesondere NexBTL, und mit XTL-Dieselmotorenstoffen, insbesondere GTL-Dieselmotorenstoffen, verwendet.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Menge des Kraftstoffzusatzes bevorzugt so gewählt, dass die Dichte des erhaltenen Dieselmotorenstoffs von etwa 0,8 bis etwa 0,845 g/ml beträgt.

[0047] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verminderung der Rußbildung bei der Verbrennung von Dieselmotorenstoffen, wobei Poly-oxa-alkane der vorstehend genannten allgemeinen Formel (I) einem Dieselmotorenstoff beigemischt werden, und wobei die gleichen Definitionen für R^1 , R^2 und R^3 , m und den Kraftstoffzusatz gelten sollen wie vorstehend für Dieselmotorenstoffe beschrieben. Bei der Anwendung des Verfahrens kann insbesondere auch jeder der vorgenannten Dieselmotorenstoffe verwendet werden. Der verwendete Dieselmotorenstoff ist jedoch bevorzugt ein Kraftstoff, der frei von aromatischen Bestandteilen ist, und besonders bevorzugt ein hydriertes Pflanzenöl, insbesondere NexBTL, oder ein XTL-Dieselmotorenstoff.

[0048] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Homogenisierung von Dieselmotorenstoff/Alkanol-Gemisch

schen, das die Beimischung von Poly-oxa-alkanen der allgemeinen Formel (I) als Lösungsvermittler und Cetanzahlverbesserer umfasst, wobei die gleichen Einschränkungen für R¹, R² und R³, m und den Kraftstoffzusatz gelten sollen wie vorstehend für Dieseldieselkraftstoffe beschrieben. Bei der Anwendung des Verfahrens kann auch jeder der vorgenannten Dieseldieselkraftstoffe verwendet werden.

[0049] "Homogenisierung", wie hier verwendet, beschreibt die Umwandlung eines mehrphasigen Gemischs in ein Gemisch mit nur einer Phase. Der dabei verwendete Alkohol ist bevorzugt ein primärer Alkohol, besonders bevorzugt ein primärer Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und am meisten bevorzugt Ethanol oder n-Butanol. Ethanol ist ein Alternativkraftstoff zu Mineralöl basierenden Kraftstoffen, der kostengünstig aus organischen Ausgangsstoffen durch Vergärung hergestellt werden kann. n-Butanol hat den Vorteil, dass es zukünftig nach einem biochemischen Verfahren aus Cellulose hergestellt werden kann und damit nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelherstellung steht.

[0050] Dieseldieselkraftstoff/Alkanol-Gemische sind im Hinblick auf die zunehmende Knappheit von auf Mineralöl basierenden Kraftstoffen interessant, weil insbesondere Ethanol durch Vergärung aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann. Solches Bio-Ethanol kann beispielsweise in Brasilien sehr kostengünstig erzeugt werden und durch Beimischung zu konventionellem Dieseldieselkraftstoff die Gesamtkraftstoffmenge erhöhen.

[0051] Als Zwei-Komponenten-Gemisch können Dieseldieselkraftstoff/Alkanol-Gemische aber in der Regel nicht als Kraftstoff verwendet werden, weil die beiden Komponenten nicht oder nur in geringen Anteilen miteinander mischbar sind. Dies gilt im besonderen Maße für die niedermolekularen Alkanole Methanol und Ethanol. Durch die Beimischung von Poly-oxa-alkanen der allgemeinen Formel (I) können jedoch Dieseldieselkraftstoff/Alkanol-Gemische hergestellt werden, die bei der Verwendungstemperatur einphasig sind und die gleichzeitig die Beimischung großer Mengen Alkanol zum Dieseldieselkraftstoff erlauben. In solchen drei Komponentengemischen von Dieseldieselkraftstoff/Alkanol und Zusatzstoff, beträgt die Menge an beigefügtem Zusatzstoff bevorzugt mindestens etwa 4 %, besonders bevorzugt mindestens etwa 5 bis 11 %. Die Menge der Alkanol Komponente beträgt in der Regel etwa ≥ 10 %, bevorzugt etwa ≥ 20 % und am meisten bevorzugt etwa ≥ 30 %.

[0052] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen weiter illustriert. Die Beispiele sollen jedoch in keiner Weise limitierend oder beschränkend für die vorliegende Erfindung sein.

Beispiel 1

[0053] Erzeugung einer stabilen Lösung von GTL-Dieseldieselkraftstoff und Oxygenat.

[0054] Als GTL-Kraftstoff wurde GTL von Sasol/FM/Nr. 243 mit einer Dichte bei 20°C von 0,7656 g/cm³ verwendet. Der Sauerstoffgehalt in der Endmischung betrug 11 Gew.-%. Die Dichten der jeweiligen Gemische sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Dieseldieselkraftstoff (%m/m)	Glyme (%m/m)	Sauerstoff (%m/m)	Dichte bei 20°C (g/cm ³)
Diethylenglykolethylmethylether	66,46	33,54	11,0	0,8071
Diethylenglykoldiethylether	62,84	37,16	11,0	0,8083
Dipropylenglykoldimethylether	62,84	37,16	11,0	0,8078
Tetraethylenglykoldimethylether	69,44	30,56	Maximale Löslichkeit 6 %	
Polyglykol BB 300	55,47	44,53	11,0	0,8253
Diethylenglykoldibutylether	50,00	50,00	11,0	0,8176
Polyglykol DME 250 / DME 500 (1:4)	69,53	30,47	Maximale Löslichkeit 2 %	

[0055] Polyglykol BB 300 ist ein Polyethylenglykoldibutylether mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 300 (Hersteller Clariant Produkte GmbH, 84504 Burgkirchen).

Polyglykol DME 250 bzw. DME 500 sind Polyethylenglykoldimethylether mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 250 bzw. 500 (Hersteller Clariant Produkte GmbH, 84504 Burgkirchen).

[0056] Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass sich durch die Beimischung von Poly-oxa-alkanen zu GTL-Dieseldieselkraftstoffen Dieseldieselkraftstoffe herstellen lassen, die eine deutlich höhere Dichte aufweisen als reine GTL-Dieseldieselkraftstoffe. Im Fall von Polyglykol BB 300 erfüllt das Dieseldieselkraftstoff/Glyme-Gemisch auch die Dichtekriterien der EN 590 Norm. Es zeigt sich weiterhin, dass Tetraethylenglykoldimethylether sowie Polyglykol DME 250/DME 500-Gemische nicht zur Formulierung von Dieseldieselkraftstoffen mit einem Sauerstoffgehalt von 11 % geeignet sind. Beide Zusatzstoffe weisen Sauer-

EP 2 143 778 A2

stoffgehalte von etwa 36 % auf, was dazu führt, dass die Mischbarkeit mit unpolarem GTL-Dieselmkraftstoff herabgesetzt ist.

Beispiel 2

[0057] An einem MAN-Einzylinder-Forschungsmotor mit einem Hubvolumen von 1,75 l, einer Motorleistung von 55 kW, einem Common Rail Einspritzsystem (Raildruck 1800 bar), einer Verdichtung von 20,5, einem Einspritzbeginn vor dem oberen Totpunkt von - 8° Kurbelwinkel und einer AGR-Rate von 20 % wurde eine Kraftstoffmischung aus 95 Vol. % Dieselmkraftstoff nach EN 590 und 5 Vol. % Tetraethylenglykoldimethylether getestet.

[0058] Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 2 zu entnehmen. Als Vergleich diente reiner Dieselmkraftstoff nach EN 590.

Tabelle 2

Betriebspunkt	BP 1	BP 2	BP 3	BP 4
Rußminderung (NOx-Emissionsniveau konstant) %	- 41,2	- 53,1	- 52,9	- 27,4
Drehzahl U/min	914	1542	1542	1800
Drehmoment Nm	75	200	270	140
Mitteldruck bar	6,3	15,7	20,7	11,7
Luftzahl	3,1	1,35	1,35	1,9

[0059] Dieser Versuch zeigt, dass der Zusatz von Tetraethylenglykoldimethylether zu einer deutlichen Rußminderung führt, die umso höher ausfällt je niedriger der Luftüberschuss bei der Verbrennung ist (siehe Luftzahl in Tabelle 2).

Beispiel 3

[0060] Es wurden mehrere Dieselmkraftstoff/Ethanol-Mischungen mit Poly-oxa-alkanen als Lösungsvermittler hergestellt. Dazu wurden Diesel/Ethanol-Mischungen mit einem möglichst hohen Ethanolanteil von ≥ 30 Gew.-% hergestellt. Als Dieselmkraftstoff wurden GTL von Sasol/FM-Nr. 243 mit einer Dichte bei 20°C von 0,7656 g/cm³ sowie Aral Ultimate mit einer Dichte bei 20° von 0,8236 g/cm³ und Ethanol mit einer Dichte bei 20° von 0,7893 g/cm³ verwendet. Die Dichten sowie die entsprechenden Sauerstoffgehalte der entsprechenden Mischungen sind in Tabelle 2 angegeben.

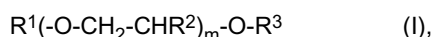
Tabelle 3

		Diesel (%m/m)	Glyme (%m/m)	Ethanol (%m/m)	Sauerstoff (%m/m)	Dichte bei 20°C (g/cm ³)
GTL-Diesel	Diethylenglykoldibutylether	68,3	0,7	31,0	nicht mischbar	
		65,6	3,5	31,0	nicht mischbar	
		62,1	6,9	31,0	12,3	0,7776
	Polyglykol BB 300	65,6	3,5	31,0	nicht mischbar	
		62,1	6,9	31,0	12,5	0,7797
Aral Ulti-Mate Diesel	Diethylenglykoldibutylether	65,5	3,5	31,0	nicht mischbar	
		62,1	6,9	31,0	12,3	0,8147
	Polyglykol BB 300	65,6	3,5	31,0	nicht mischbar	
		62,1	6,9	31,0	12,5	0,8170
	-	83,3	-	16,7	nicht mischbar	

[0061] Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, dass sich stabile Dieselmkraftstoff/Ethanol-Mischungen bei Verwendung von relativ geringen Mengen an Poly-oxa-alkan herstellen lassen.

Patentansprüche

1. Dieseldkraftstoff, enthaltend einen Kraftstoffzusatz, umfassend zumindest ein Poly-oxa-alkan der allgemeinen Formel (I):



wobei R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder H ist, R^3 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, $m \geq 1$ ist, und wobei der Kraftstoffzusatz im Wesentlichen frei von giftigen Bestandteilen ist.

2. Dieseldkraftstoff nach Anspruch 1, wobei der Dieseldkraftstoff bis zu etwa 20 Vol.%, bevorzugt bis zu etwa 10 Vol.% und besonders bevorzugt bis zu etwa 5 Vol.% Poly-oxa-alkan enthält.

3. Dieseldkraftstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Dieseldkraftstoff etwa 5 - 20 Vol.-% Fettsäuremethylester (FAME) enthält.

4. Dieseldkraftstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei $m \geq 4$, vorzugsweise 4 - 16, und besonders bevorzugt 4 - 12 ist.

5. Dieseldkraftstoff nach Anspruch 4, wobei R^2 H ist.

6. Dieseldkraftstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei R_1 und R_3 ein Methyl-, ein Ethyl- und/oder ein Butylrest sind.

7. Dieseldkraftstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Dieseldkraftstoff ein hydriertes Pflanzenöl, insbesondere NexBTL, oder ein XTL-Dieseldkraftstoff ist.

8. Dieseldkraftstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Poly-oxa-alkan frei von Kohlenstoffatomen mit einer Oxidationszahl $> +1$ ist.

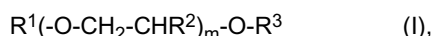
9. Dieseldkraftstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das zumindest eine Poly-oxa-alkan ein Polyalkylenglykoldialkylether ist.

10. Dieseldkraftstoff nach Anspruch 9, wobei der Polyalkylenglykoldialkylether ein Polyethylenglykoldimethylether der allgemeinen Formel $CH_3O(C_2H_4O)_mCH_3$ ist, wobei $m=4$ oder ein Gemisch von $m=4$ bis $m=12$, vorzugsweise von $m=4$ bis $m=8$, ist.

11. Dieseldkraftstoff nach Anspruch 10, wobei der Polyethylenglykoldimethylether Tetraethylenglykoldimethylether ist.

12. Dieseldkraftstoff nach Anspruch 9, wobei der Polyalkylenglykoldialkylether aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykolmethylbutylether, Ethylenglykolethylbutylether, Ethylenglykoldibutylether, Diethoxypropan, Diethoxybutan, Ethoxymethoxypropan, Diethylenglykolethylmethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolbutylethylether, Diethylenglykoldibutylether, Triethylenglykolethylmethylether, Triethylenglykoldiethylether, Triethylenglykolbutylethylether, Triethylenglykolbutylethylether, Tetraethylenglykolethylmethylether, Tetraethylenglykolbutylethylether, Dipropylenglykoldimethylether, und Polypropylenglykoldimethylether mit 3-5 Propyleneinheiten, ausgewählt ist.

13. Verfahren zur Verminderung der Rußbildung bei Dieselmotoren, wobei ein Kraftstoffzusatz, umfassend zumindest ein Poly-oxa-alkan der allgemeinen Formel (I):

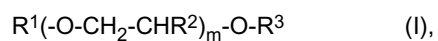


wobei R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder H ist, R^3 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, $m \geq 1$ ist, und wobei der Kraftstoffzusatz im Wesentlichen frei von giftigen Bestandteilen ist, zu einem Dieseldkraftstoff beigemischt wird.

14. Verfahren zur Homogenisierung und Verbesserung des Selbstzündungsvermögens von Dieseldkraftstoff/Alkanol-

EP 2 143 778 A2

Gemischen, umfassend die Beimischung eines Kraftstoffzusatzes, umfassend zumindest ein Poly-oxa-alkan der allgemeinen Formel (I):



wobei R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder H ist, R^3 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist, $m \geq 1$ ist, und wobei der Kraftstoffzusatz im Wesentlichen frei von giftigen Bestandteilen ist, zu einer Dieselmischkraftstoff/Alkanol Mischung unter Ausbildung einer einphasigen Mischung.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 1995025153 A [0005]
- US 5520710 A [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **J. Krah.** 5th Internat. Colloquium Fuels. 12. Januar 2005, 207-212 [0003] [0004]
- **Nylund et al.** Alcohols /Ethers as Oxygenates in Diesel Fuel. *Report TEC*, Marz 2005 [0006]