



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 759 588 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.07.2014 Patentblatt 2014/31

(51) Int Cl.:

C10L 1/185 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/198 (2006.01)

C10L 10/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14152761.4**

(22) Anmeldetag: **28.01.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **28.01.2013 DE 102013001490**

(71) Anmelder: **MAN Truck & Bus AG
80995 München (DE)**

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

(74) Vertreter: **Held, Stephan et al
Meissner, Bolte & Partner GbR
Widenmayerstraße 47
80538 München (DE)**

(54) Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren basierend auf Monoxydimethylether

(57) Beschrieben wird ein Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren, der Monoxy-methylendimethylether enthält und eine Cetanzahl von ≥ 51 aufweist.

Vorteilhafterweise enthält dieser Kraftstoff für

Selbstzündungsmotoren Oxygenate vom Typ n-Poly-
xaalkane und/oder Di-tert-Butylperoxyd. Bis zu etwa 20
Gew.-% des Monoxydimethylethers können
durch Dimethylether ersetzt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren, d. h. einen Dieselkraftstoff.

5 [0002] Aus SAE TECHNICAL PAPER SERIES, 1999-01-1508, S. 1-13 sind Mischungen aus Monooxymethylendimethylether (Dimethoxymethan) und Diesel als Kraftstoffe für Dieselmotoren bekannt. Der Zusatz von Dieselkraftstoff dient hierbei zur Erhöhung der Cetanzahl des Monooxymethylendimethylethers von 29 auf Werte von über 40. Der Zusatz von Dieselkraftstoff führt allerdings zu einer unerwünschten Rußemission. Auf der anderen Seite ist der Betrieb eines Dieselmotors mit reinem Monooxymethylendimethylether nicht möglich, da dieser eine zu niedrige Cetanzahl von 29 besitzt. Dies hat zur Folge, dass ein Kaltstart nicht möglich ist und dass bei einem Teillastbetrieb Aussetzer auftreten.

10 [0003] Aus der Motortechnischen Zeitschrift MTZ, 72. Jahrgang, Seite 198-202 (2011) ist die Verwendung von Di-oxymethylendimethylether und Trioxymethylendimethylether/Tetraoxymethylendimethylether-Gemischen als Zusatz zum Dieselkraftstoff bekannt. Der Einsatz dieser Ether führt zwar zu einer deutlichen Verminderung der Rußemission, es ist jedoch weiterhin ein Partikelfilter erforderlich, um die bestehenden gesetzlichen Auflagen zu erfüllen. Hinzu kommt, dass diese Polyoxydimethylether-Gemische nur sehr aufwändig hergestellt werden können.

15 [0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, obige Nachteile zu überwinden. Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die existierenden gesetzlichen Auflagen zur Absenkung der CO₂-Emission und der Emission von Luftverunreinigungen zu erfüllen, Restbiomasse und Kohlenstoffdioxid als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren zu nutzen, eine möglichst rußfreie Verbrennung des Kraftstoffs im Motor zu erzielen, um so die Basis für sehr niedrige Abgasmissionen (lokale Nullemission nach dem Vorbild der Elektrofahrzeuge) zu schaffen, einen nichttoxischen Ersatzstoff für Methanol bereitzustellen, eine hohe Abgasrückführungsverträglichkeit zur innermotorischen NO_x-Absenkung zu erzielen und die Kosten, das Volumen und das Gewicht von Abgasnachbehandlungssystemen zu vermindern, beispielsweise durch Vermeidung von Partikelfiltern.

20 [0005] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren, d. h. einem Dieselkraftstoff, nach Anspruch 1 gelöst, der Monooxymethylendimethylether (Dimethoxymethan) enthält und dadurch gekennzeichnet ist, dass er eine Cetanzahl (CZ) von ≥ 48,6, vorzugsweise ≥ 51, aufweist.

25 [0006] Der Begriff "enthält" umfasst auch den Begriff "besteht aus".

[0007] Der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren umfasst daher Monooxymethylendimethylether als Basiskraftstoff. Monooxymethylendimethylether (Dimethoxymethan) besitzt die Strukturformel CH₃OCH₂OCH₃.

30 [0008] Der Einsatz von Monooxymethylendimethylether hat zunächst den Vorteil, dass dieser im Gegensatz zu sämtlichen höheren Polyoxydimethylethern, wie beispielsweise einem Trioxymethylendimethylether/Tetraoxymethylendimethylether-Gemisch, bereits großtechnisch erzeugt wird.

[0009] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren mindestens etwa 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 90 Gew.-%, und besonders bevorzugt mindestens etwa 95Gew.-%, Monooxymethylendimethylether.

35 [0010] Wie erwähnt ist es zur Lösung vorstehend genannten Aufgaben entscheidend, dass der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren eine Cetanzahl von ≥ 48,6, vorzugsweise ≥ 51 aufweist.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren keine Anteile an konventionellen Dieselkraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis. Dies gewährleistet eine noch vorteilhaftere rußfreie Kraftstoffverbrennung.

40 [0012] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren eine Cetanzahl von ≥ 48,6, vorzugsweise ≥ 51, dadurch erreicht, dass dieser mindestens ein Oxygenat vom Typ n-Polyoxaalkane enthält, welches aus der Gruppe bestehend aus Polyoxydimethylether der Formel RO (-CH₂O-)_nR mit n = 4 bis 10 und R = Alkylrest, Polyethylenglykoldimethylethern und/oder Polyethylenglykolmonoalkyletherformalen ausgewählt ist.

45 [0013] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren bis zu etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu etwa 3 Gew.-%, des mindestens einen vorstehend genannten Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane.

[0014] Die Cetanzahl steigt nahezu linear mit der Konzentration des mindestens einen Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane an. Auch korreliert der Anstieg der Cetanzahl mit dem Molekulargewicht MG des eingesetzten Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane. Das heißt je höher das Molekulargewicht ist, desto weniger Oxygenat vom Typ n-Polyoxaalkane muss eingesetzt werden. Oxygenate vom Typ n-Polyoxaalkane mit einem Molekulargewicht MG > 1000 Dalton sind allerdings weniger gut geeignet, da sie sich im Monooxymethylendimethylether, besonders in der Kälte, schlechter lösen.

50 [0015] Bei dem Alkylrest des mindestens einen Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane handelt es sich um endverschließende Alkylgruppen, beispielsweise um Methyl- oder Ethylgruppen. Bevorzugt handelt es sich Methylgruppen. Es ist daher bevorzugt, dass es sich bei dem Polyoxydimethylether der Formel RO (-CH₂O-)_nR mit n = 4 bis 10 und R = Alkylrest um Polyoxydimethylether der Formel CH₃O(-CH₂O-)_nCH₃ mit n = 4 bis 10 handelt. Besonders bevorzugt ist n = 5 bis 9 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 7.

55 [0016] Bei den Polyethylenglykoldimethylethern handelt es sich vorzugsweise um Polyethylenglykoldimethylether.

[0017] Bei den Polyethylenglykolmonoalkyletherformalen handelt es sich vorzugsweise um Polyethylenglykolmonomethyletherformale.

[0018] Es ist bevorzugt, dass die Polyoxydimethylmethylether ein Molekulargewicht MG von 100 bis 400 Dalton, vorzugsweise von 166 bis 346 Dalton besitzen.

5 [0019] Die Polyoxydimethylmethylether werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu etwa 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu etwa 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bis zu etwa 3 Gew.-%, eingesetzt.

[0020] Ein besonders bevorzugter Polyoxydimethylmethylether ist Tetraoxymethylmethylether, da dieser zu einer deutlichen Viskositätsveränderung führt.

10 [0021] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besitzen die Polyethylenglykoldimethylmethylether ein Molekulargewicht MG von 400 bis 1000 Dalton, vorzugsweise von 500 bis 1000 Dalton.

[0022] Die Polyethylenglykoldimethylmethylether werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu etwa 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis etwa 5 Gew.-% eingesetzt.

15 [0023] Geeignete Polyethylenglykoldimethylmethylether sind beispielsweise Polyglykol DME 500, Polyglykol DME 750 und Polyglykol DME 1000, alle erhältlich von der Firma Clariant. Polyethylenglykol DME 500 wird vorzugsweise in einer Menge bis zu etwa 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu etwa 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bis zu etwa 5 Gew.-% eingesetzt. Polyglykol DME 750 wird vorzugsweise in einer Menge bis zu etwa 10 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu etwa 5 Gew.-% eingesetzt. Polyglykol DME 1000 wird vorzugsweise in einer Menge bis zu etwa 6 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 3 Gew.-% eingesetzt.

20 [0024] Polyethylenglykoldialkylether, insbesondere Polyethylenglykoldimethylmethylether, werden bereits im großtechnischen Maßstab hergestellt, was die Einführung des erfindungsgemäßen Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren erleichtert.

[0025] Die Polyethylenglykolmonomethyletherformale besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 400 bis 1100 Dalton.

25 [0026] Polyethylenglykolmonomethyletherformale werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu etwa 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu etwa 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bis zu etwa 5 Gew.-% eingesetzt. Polyethylenglykolmonomethyletherformale mit einem Molekulargewicht von unter 400 Dalton, beispielsweise 2,5,7,10-Tetraoxaundecan mit einem Molekulargewicht von 192 Dalton, ist weniger gut wirksam. Höhermolekulare Polyethylenglykolmonomethyletherformale, d. h. Polyethylenglykolmonomethyletherformale mit einem Molekulargewicht von 400 bis 1100 Dalton sind besonders gut geeignet. Beispielsweise kann Tetraethylenglykolmonomethyletherformal mit einem MG von 428 Dalton eingesetzt werden. Dieses ist beispielsweise erhältlich aus zwei Mol Tetraethylenglykolmonomethylether und einem Mol Methanal. Beispielsweise kann auch Polyethylenglykolmonomethyletherformal mit einem MG von 950 bis 1070 Dalton eingesetzt werden. Dieses ist beispielsweise erhältlich aus zwei Mol Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Molekulargewicht MG von 470 bis 530 Dalton (beispielsweise Polyglykol M von Clariant) und einem Mol Methanal.

30 [0027] Polyethylenglykolmonoalkyletherformale, insbesondere Polyethylenglykolmonomethyletherformale, lassen sich nach bekannten Verfahren aus den großtechnisch hergestellten Polyethylenglykolmonoalkylethern durch Umsetzung mit Methanal, z. B. als Paraformaldehyd, herstellen.

35 [0028] Der Einsatz von Polyethylenglykolmonoalkyletherformalen, insbesondere von Polyethylenglykolmonomethylmethyletherformalen führt zu ähnlichen Ergebnissen wie der Einsatz von Polyoxydimethylalkylethern, insbesondere Polyoxydimethylmethylether.

40 [0029] Der Einsatz mindestens eines Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane führt nicht nur dazu, dass die Cetanzahl des erfindungsgemäßen Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren auf $\geq 48,6$, vorzugsweise ≥ 51 angehoben wird, sondern auch dazu, dass die physikalischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren, beispielsweise die Viskosität, die Oberflächenspannung, der Dampfdruck und die Kompressibilität (Elastizitätsmodul) denen eines Dieselkraftstoffs angenähert werden.

45 [0030] Die kinematische Viskosität von Monoxydimethylmethylether liegt bei $0,40 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20°C und damit um den Faktor 5 unter den Mindestanforderungen der Norm EN 590 (Norm für Dieselkraftstoff DIN EN 590, Ausgabe Mai 2010) von $2 \text{ mm}^2/\text{s}$. Der Unterschied kann bei Verwendung von Standard-Dieseleinspritzanlagen zu Problemen führen. So können die Leakkagemengen an Spaltdichtungen zunehmen. Der Einsatz mindestens eines Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane schafft hier auch dadurch Abhilfe, dass die Viskosität des erfindungsgemäßen Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren erhöht wird. Auf diese Weise kann die Einspritzcharakteristik positiv beeinflusst werden. Beispielsweise wird durch eine Erhöhung der Viskosität der mittlere Tropfendurchmesser und die Eindringtiefe des Kraftstoffstrahls erhöht.

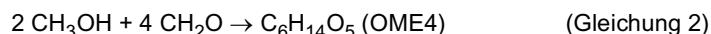
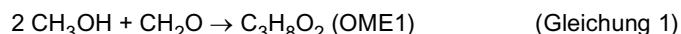
50 [0031] Die Schmierfähigkeit von Monoxydimethylmethylether liegt aufgrund dessen polaren Eigenschaften bereits im Bereich eines Dieselkraftstoffes. Allerdings führt der Einsatz mindestens eines Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane zu einer weiteren Verbesserung, d. h. zur Erhöhung der Schmierfähigkeit (HFRR-Verminderung).

55 [0032] Monoxydimethylmethylether besitzt eine Oberflächenspannung von $21,2 \text{ mN/m}$ bei 25°C . Der Einsatz mindestens eines Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane im erfindungsgemäßen Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren erhöht

diesen Wert auf bis zu 26 mN/m (im Vergleich hierzu besitzt Dieselkraftstoff eine Oberflächenspannung von 27 bis 28 mN/m). Die Oberflächenspannung hat einen maßgeblichen Einfluss auf die beim Zerstäubungsvorgang entstehende Tröpfchengrößeverteilung und damit auch auf die Eindringtiefe des Kraftstoffstrahls. Bei der Auslegung der Kraftstofffeinspritzung kann beispielsweise durch den Einsatz einer geeigneten Menge des mindestens einen Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane die Eindringtiefe des Strahls beeinflusst werden.

[0033] Monooxymethylendimethylether besitzt einen Dampfdruck von 45 kPa bei 20°C. Durch den Einsatz mindestens eines Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane ist es möglich, den Dampfdruck um bis zu 10% zu erniedrigen.

[0034] Auch die Energiebilanzkette der Herstellung von Monooxymethylendimethylether (OME 1) gegenüber beispielsweise Tetraoxymethylendimethylether (OME 4) aus Methanol und Methan bietet deutliche Vorteile:



[0035] Die Herstellung von CH₂O erfolgt durch partielle, exotherme Oxidation des Methanols:



[0036] Durch Kombination der Gleichungen 1 und 2 mit Gleichung 3 erhalten wir:



[0037] Man erkennt, dass der Sauerstoffverbrauch und damit der Energieverlust bei der Herstellung von OME4 aus Methanol nach Gleichung 5 doppelt so hoch ist, wie bei der Herstellung von OME1 nach Gleichung 4.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren Di-tert-Butylperoxid (DTBP). Di-tert-Butylperoxid führt ebenfalls zu der gewünschten Erhöhung der Cetanzahl.

[0039] Di-tert-Butylperoxid wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 0,2 Gew.-% zugesetzt. Eine zu niedrige Menge führt nicht zu der gewünschten Cetanzahlerhöhung, während eine zu hohe Menge aus Kostengründen zu vermeiden ist.

[0040] Der Einsatz von Di-tert-Butylperoxid hat ferner den Vorteil, dass dieses im Gegensatz zu Cetanzahl-Verbesserern auf Nitratbasis, wie beispielsweise 2-ethylhexylnitrat, ohne die Bildung von Brennstoff-NO_x verbrennt.

[0041] Di-tert-Butylperoxid ist als Cetanzahlverbesserer für Kraftstoffe für Selbstzündungsmotoren mit Monooxymethylendimethylether als Basiskraftstoff besonders gut geeignet. So führt der Zusatz von 0,1 Gew.-% Di-tert-Butylperoxid im Zusammenhang mit Monooxymethylendimethylether als Basiskraftstoff zu einer Erhöhung der Cetanzahl um 8 Einheiten während bei Diesekraftstoff die durchschnittliche Erhöhung lediglich zwischen 2 und 4 Einheiten liegt (SAE 952368, 1995).

[0042] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren Monooxymethylendimethylether, mindestens ein Oxygenat vom Typ n-Polyoxaalkan und Di-tert-Butylperoxid, letzteres vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,3 Gew.-%. Durch den Zusatz von Di-tert-Butylperoxid ist es möglich, falls gewünscht, die Menge des mindestens einen Oxygenats vom Typ n-Polyoxaalkane bezüglich Cetanzahlerhöhung zu vermindern.

[0043] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren mindestens 80 Gew.-% Monooxymethylendimethylether, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 19,7 Gew.-% mindestens eines Oxygenates vom Typ n-Polyoxaalkane, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyoxymethylendimethylether, Polyethylenglykoldimethylether und/oder Polyethylenglykolmonomethyletherformalen, und 0,01 bis 0,3 Gew.-% Di-tert-Butylperoxid.

[0044] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können bis zu etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 11,5 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu etwa 10 Gew.-%, des Monooxymethylendimethylethers durch Dimethylether ersetzt werden. Dies führt zur Erhöhung des Dampfdrucks auf 60 kPa (Sommerkraftstoff) bzw. 90 kPa (Erzeugung einer "Fettdampfglocke") und zur Kostensenkung. Dimethylether dient hierbei als Ersatzstoff für Monooxymethylendimethylether. Dimethylether besitzt bei 20°C einen Dampfdruck von 504 kPa und löst sich gut in Monooxymethylendimethylether. Durch den Einsatz von Dimethylether ist es möglich, den Dampfdruck des erfindungsgemäßen Kraftstoffes für Selbstzündungsmotoren an die europäische Norm EN 228 (Norm für Ottokraftstoffe DIN EN 228 Ausgabe 2007) und die Cetanzahl und die Filtrierbarkeit an die Norm EN 590 anzupassen. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren wird den Erfordernissen der Norm EN 590 so weit wie möglich angenähert.

[0045] Vorzugsweise ergeben die enthaltenden Mengen der enthaltenden Komponenten Monooxymethylendimethylether, mindestens 80 Gew.-% Monooxymethylendimethylether, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 19,7 Gew.-% mindestens eines Oxygenates vom Typ n-Polyoxaalkane, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyoxymethylendimethylether, Polyethylenglykoldimethylether und/oder Polyethylenglykolmonomethyletherformalen, und 0,01 bis 0,3 Gew.-% Di-tert-Butylperoxid.

lether, Oxygenate vom Typ n-Polyoxalkan, ggf. Dimethylether und Di-tert-Butylperoxid hinsichtlich ihrer Gew.-% Anteile 100%.

[0046] Der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren besitzt eine, gegenüber Monooxymethylendimethylether, erhöhte Viskosität, die Filtrierbarkeit in der Kälte (CFPP) bleibt erhalten, die Dichte wird erhöht und die Cetanzahl wird auf einen Wert von $\geq 48,6$, vorzugsweise ≥ 51 , gebracht.

[0047] Wie vorstehend bereits erwähnt, enthält der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren in einer bevorzugten Ausführungsform keine Kohlenwasserstoffe, d.h. keine Dieselkraftstoffanteile auf Kohlenwasserstoffbasis.

[0048] Ferner besitzt der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren folgende Vorteile:

[0049] Der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren ermöglicht die indirekte Anwendung von Methanol als Kraftstoff für Motoren. Die Zulassung der Abgabe von Methanol als Kraftstoff bei öffentlichen Tankstellen in der Europäischen Union und den USA erscheint aufgrund seiner ausgeprägten toxischen Eigenschaften in Zukunft als ausgeschlossen. Auf der anderen Seite kann Methanol im großtechnischen Maßstab in Monooxymethylendimethylether umgewandelt werden. Somit ermöglicht der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren die indirekte Anwendung von Methanol als Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren, da Methanol nur für den Betrieb von Fremdzündungsmotoren geeignet ist.

[0050] Der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren ermöglicht also die indirekte Anwendung von Methanol und Dimethylether als flüssigen Kraftstoff für Dieselmotoren. Dimethylether ist ein hervorragender Dieselkraftstoff, welcher wie Monooxymethylendimethylether rußfrei verbrennt. Der Hauptnachteil von Dimethylether liegt in seinem niedrigen Siedepunkt von -25°C . Er muss deshalb als Flüssiggas gehandhabt werden und besitzt damit den Nachteil, dass die vorhandene Infrastruktur für flüssige Kraftstoffe nicht genutzt werden kann.

[0051] Im Gegensatz zu Methanol ist Monooxymethylendimethylether weitgehend ungiftig. Er kommt auch in der Kosmetik und Pharmazie zum Einsatz und weist die Wassergefährdungsklasse 1 auf.

[0052] Der Ausgangsstoff Methanol lässt sich direkt durch Hydrierung von Kohlenstoffdioxid herstellen. Damit besteht die Möglichkeit, Kohlenstoffdioxid aus Kraft-, Zement- und Stahlwerken zu recyceln und damit eine theoretisch bis zu 50%ige Kohlenstoffdioxideinsparung zu realisieren.

[0053] Die Verbrennung des erfindungsgemäßen Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren in magerlaufenden Selbstzündungsmotoren erfolgt in Analogie zur Verbrennung des gasförmigen Dimethylethers auch bei hohen AGR-Raten ruß- und partikelfrei. Damit lassen sich sehr niedrige NO_x - und Partikelanzahlemissionen mit innermotorischen Maßnahmen erzielen. Die Abgasnachbehandlung benötigt keinen Partikelfilter, sondern lediglich einen Oxidationskatalysator, der die Emission von un- und teilverbranntem erfindungsgemäßen Kraftstoffs für Selbstzündungsmotoren verhindert. Vorteile sind die Verminderung des heizwertbezogenen Kraftstoffverbrauchs durch geringen Abgasgegendruck der Abgasanlage und signifikante Verminderung der Kosten, des Platzbedarfs und des Gewichts des Abgasnachbehandlungssystems.

[0054] Der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren lässt sich ohne besondere Zusatzreinigung weitgehend frei von Schwefelverbindungen herstellen. Damit wird der Einsatz von preiswerten Nichtedelmetallkatalysatoren zur Nachoxidation von unverbrannten Oxygenaten und Kohlenmonoxid ermöglicht.

[0055] Der erfindungsgemäße Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren kann in Motoren eingesetzt werden, die mit den chemisch verwandten Motorenölen auf Basis von Polyalkylenglykol geschmiert werden. Damit bleibt der übliche Eintrag kleiner Kraftstoffmengen in das Motorenöl und kleinerer Motorenölenanteile in dem Kraftstoff wegen der chemischen Verwandtschaft der beiden Stoffe ohne negative Auswirkungen.

[0056] Im Folgenden wird die Erfahrung anhand von Beispielen weiter illustriert. Die Beispiele sollen jedoch in keiner Weise limitierend oder beschränkend für die vorliegende Erfahrung sein.

Ausführungsbeispiel 1:

[0057] Monooxymethylendimethylether wird mit 20, 10, 7,5 bzw. 5 Gew.-% Polyethylenglykol-DME 500 (Clariant) vermischt. Die Cetanzahl der Mischungen steigt von 40 (Monooxymethylendimethylether) auf 75, 55, 51 bzw. 46,5. Die Viskosität der Mischungen steigt von 0,45 auf 0,72, 0,53, 0,50 bzw. 0,45 mm^2/s . Der CFPP sinkt von $< -80^{\circ}\text{C}$ auf -17°C , -25°C , $< -30^{\circ}\text{C}$ bzw. $<-30^{\circ}\text{C}$.

Ausführungsbeispiel 2:

[0058] In Monooxymethylendimethylether werden 5 bzw. 3 Gew.-% Polyethylenglykol DME 1000 (Clariant) gelöst. Die Mischung besitzt eine CZ von 53 bzw. 50 und eine Viskosität von 0,49 bzw. 0,44 mm^2/s . Der CFPP erhöht sich auf -3°C bzw. -10°C .

Ausführungsbeispiel 3:

[0059] In Monooxymethylendimethylether werden 5 Gew.-% Polyethylenglykol DME 1000 (Clariant) gelöst. Durch Additivierung der Mischung mit 0,05 Gew.-% bzw. 0,1 Gew.-% DTBP erhöht sich die CZ auf 54,4 bzw. 55,2.

5

Ausführungsbeispiel 4:

[0060] In Monooxymethylendimethylether werden 3 Gew.-% Polyethylenglykol DME 1000 (Clariant) gelöst. Durch Additivierung der Mischung mit 0,05 Gew.-% DTBP erhöht sich die CZ auf 52.

10

Ausführungsbeispiel 5:

[0061] Monooxymethylendimethylether wird mit 10 Gew.-% Polyethylenglykol DME 500 und 10 Gew.-% Tetraoxymethylendimethylether vermischt. Die CZ steigt auf 65. Die kinematische Viskosität steigt auf 0,59 mm²/s. Bemerkenswert ist der Anstieg der Schmierfähigkeit (Absinken des HFRR-Verschleißwertes auf 240 µm). Der CFPP liegt bei -28 °C.

15

Ausführungsbeispiel 6:

[0062] Monooxymethylendimethylether wird mit 10 Gew.-% Polyethylenglykol DME 500 und 5 Gew.-% Tetraoxymethylendimethylether vermischt. Die CZ steigt auf 55.

20

Ausführungsbeispiel 7:

[0063] In Monooxymethylendimethylether werden 5 Gew.-% OME6-10 (OME6-10 = Polyoxydimethylether) gelöst (mittleres MG 290). Die CZ steigt auf 55 und die Viskosität auf 0,7 mm²/s.

25

Ausführungsbeispiel 8:

[0064] Die in den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen Kraftstoffe für Selbstzündungsmotoren können durch Aufpressen von gasförmigen Dimethylether bis zu 11,5 Gew.-% Dimethylether aufnehmen. Die aufgelöste Menge an Monooxymethylendimethylether richtet sich nach den jeweiligen Dampfdruckanforderungen der Jahreszeiten. Die Eigenschaften der enthaltenen Kraftstoffe sind mit denjenigen der Beispiele 1 bis 7 vergleichbar.

30

Vergleichsbeispiel 1:

35

[0065] Reines Monooxymethylendimethylether (Ineos, Mainz 99,7 %) besitzt eine CZ von 40, eine Viskosität von 0,45 mm²/s (20 °C), eine Oberflächenspannung von 21,2 mN/m, einen Dampfdruck bei 20 °C von 42,6 kPa und einen CFPP von unter -60 °C

40

Vergleichsbeispiel 2:

[0066] In Monooxymethylendimethylether werden 5 Gew.-% Polyethylenglykol-monomethylether 350 (Clariant) gelöst und mit 0,1 Gew.-% DTPB versetzt. Die Cetanzahl steigt auf 51. Die Lösung wird bei -18 °C eingefroren. Beim Auftauen bilden sich Flocken, die erst bei 9,2 °C vollkommen in Lösung gehen.

45

Vergleichsbeispiel 3:

50

[0067] In Monooxymethylendimethylether werden 3 Gew.-% Polyethylenglykolmonomethylether 1000 (Clariant) gelöst und mit 0,1 Gew.-% DTBP versetzt. Die Cetanzahl steigt auf 52. Die Lösung wird bei -18 °C eingefroren. Beim Auftauen bilden sich Flocken, die erst bei 4 °C vollkommen in Lösung gehen.

- Die Messung der Cetanzahl wurde mit dem Messgerät "AFIDA" der Firma ASG. Analytik Service Gesellschaft, Trentiner Ring 30, 86356 Neusäß bestimmt:

55

Das Funktionsprinzip von AFIDA (Advanced Fuel Injection Delay Analyzer) ist wie folgt:

Eine Hochdruckpumpe füllt über eine Hochdruckleitung einen Hochdruckspeicher (Rail) mit dem zu prüfenden Kraftstoff. Das nachgeschaltete Piezoeinspritzventil (Bosch Piezoinjektor) spritzt eine definierte

Kraftstoffmenge in die vorgeheizte, mit Druckluft beaufschlagte Brennkammer.

[0068] Der fein zerstäubte Kraftstoff entzündet sich und die entstehenden Verbrennungsgase führen zu einer Druckerhöhung in der Brennkammer. Der zeitliche Druckverlauf wird hochauflöst aufgezeichnet und Zündverzug sowie die Cetanzahl berechnet. AFIDA kann mit Geräten für die Bestimmung der Abgaszusammensetzung gekoppelt werden.

[0069] Mit Hilfe eines Gasmischers kann die Zusammensetzung der Verbrennungsluft gezielt verändert werden (Einstellung eines Lambdawertes). Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt wie beim CFR oder BASF-Cetanzahl-Motor mit primären Standards.

[0070] Ein Schema des Versuchsablaufs ist in der Figur 1 dargestellt.

[0071] Es wurde unter folgenden Prüfbedingungen gearbeitet:

- Brennkammertemperatur: 650 °C
- Brennkammerdruck: 10 bar
- Einspritzdruck: 1000 bar
- Einspritzmenge: 50 mg
- Kraftstoffthermostatisierung: 25°C

[0072] Die Probenzufuhr erfolgte vollautomatisch über einen Autosampler (Fassungsvermögen: 36 Proben à 40 ml). Die Kraftstoffeinspritzung erfolgt über eine Hochdruckpumpe sowie einen serienmäßigen Bosch Piezo-Injektor. Dieser entspricht dem aktuellen Stand der Technik und wird zur Zeit z.B. im Audi A6 verbaut. Nach erfolgter Messung wird das gesamte Kraftstoffsystem automatisch gespült, um eine Probenvermischung auszuschließen. Die eigentliche Verbrennung erfolgt in einem Hochdruckzylinder mit ca. 0,6 l Brennraumvolumen.

- Die kinematische Viskosität ist in mm²/s bei 20°C angegeben und wurde nach DIN ISO 3104 bestimmt.
- Der CFFP (Cold Filter Plugging Point), d. h. die Temperatur bei der der Prüffilter unter definierten Bedingungen durch einen Kraftstoff nicht mehr durchfließen wird, erfolgte nach DIN EN 116.
- Die Bestimmung des Durchmessers einer Verschleißkalotte (in µm) als Maß für die Schmierfähigkeit (HFRR (High Frequency Reciprocating Rig)) erfolgte bei 25°C gemäß DIN EN ISO 12156-1. Je größer der Durchmesser, umso geringer ist die Schmierfähigkeit des Kraftstoffs. Nach DIN EN 590 beträgt der Grenzwert ≤ 460 µm.

Patentansprüche

1. Kraftstoff für Selbstzündungsmotoren, enthaltend Monooxymethylendimethylether, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff eine Cetanzahl von ≥ 48,6 aufweist.
2. Kraftstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff eine Cetanzahl von ≥ 51 aufweist.
3. Kraftstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff mindestens 80 Gew.-% Monooxymethylendimethylether enthält.
4. Kraftstoff nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff mindestens ein Oxygenat vom Typ n-Polyoxaalkane enthält, das aus der Gruppe bestehend aus Polyoxymethylendialkylethern der Formel RO (-CH₂O-)_nR mit n = 4 bis 10 und R = Alkylrest, Polyethylenglykoldialkylethern und / oder Polyethylenglykolmonoalkyletherformalen ausgewählt ist.
5. Kraftstoff nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt bis zu 3 Gew.-%, mindestens eines Oxygenates vom Typ n-Polyoxaalkane enthält, das aus der Gruppe bestehend aus Polyoxymethylendialkylethern der Formel RO (-CH₂O-)_nR mit n = 4 bis 10 und R = Alkylrest, Polyethylenglykoldialkylethern und / oder Polyethylenglykolmonoalkyletherformalen ausgewählt ist.
6. Kraftstoff nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Polyoxymethylendialkylethern um Polyoxymethylendimethylether, bei den Polyethylenglykoldialkylethern um Polyethylenglykoldimethylether und bei den Polyethylenglykolmonoalkyletherformalen um Polyethylenglykolmonomethyletherformale handelt.

7. Kraftstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyoxymethylendimethylether ein Molekulargewicht MG von 100 bis 400 Dalton besitzt.
- 5 8. Kraftstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, der Polyethylenglykoldimethylether ein Molekulargewicht MG von 400 bis 1000 Dalton besitzt.
9. Kraftstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyethylenglykolmonomethyletherformale ein Molekulargewicht MG von 400 bis 1000 Dalton besitzt.
- 10 10. Kraftstoff nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff Di-tert-Butylperoxid enthält.
- 15 11. Kraftstoff nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff bis zu 0,3 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,1 Gew.-%, Di-tert-Butylperoxid enthält.
- 20 12. Kraftstoff nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kraftstoff mindestens 80 Gew.-% Monooxymethylendimethylether, 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Oxygenates vom Typ n-Polyoxaalkane, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyoxymethylendimethylether, Polyethylenglykoldimethylether und/oder Polyethylenglykolmonomethyletherformalen, und 0,01 bis 0,3 Gew.-% Di-tert-Butylperoxid enthält.
- 25 13. Kraftstoff nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bis zu 20 Gew.-% des Monooxymethylendimethylethers durch Dimethylether ersetzt sind.
14. Kraftstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser keine Kohlenwasserstoffe enthält.

30

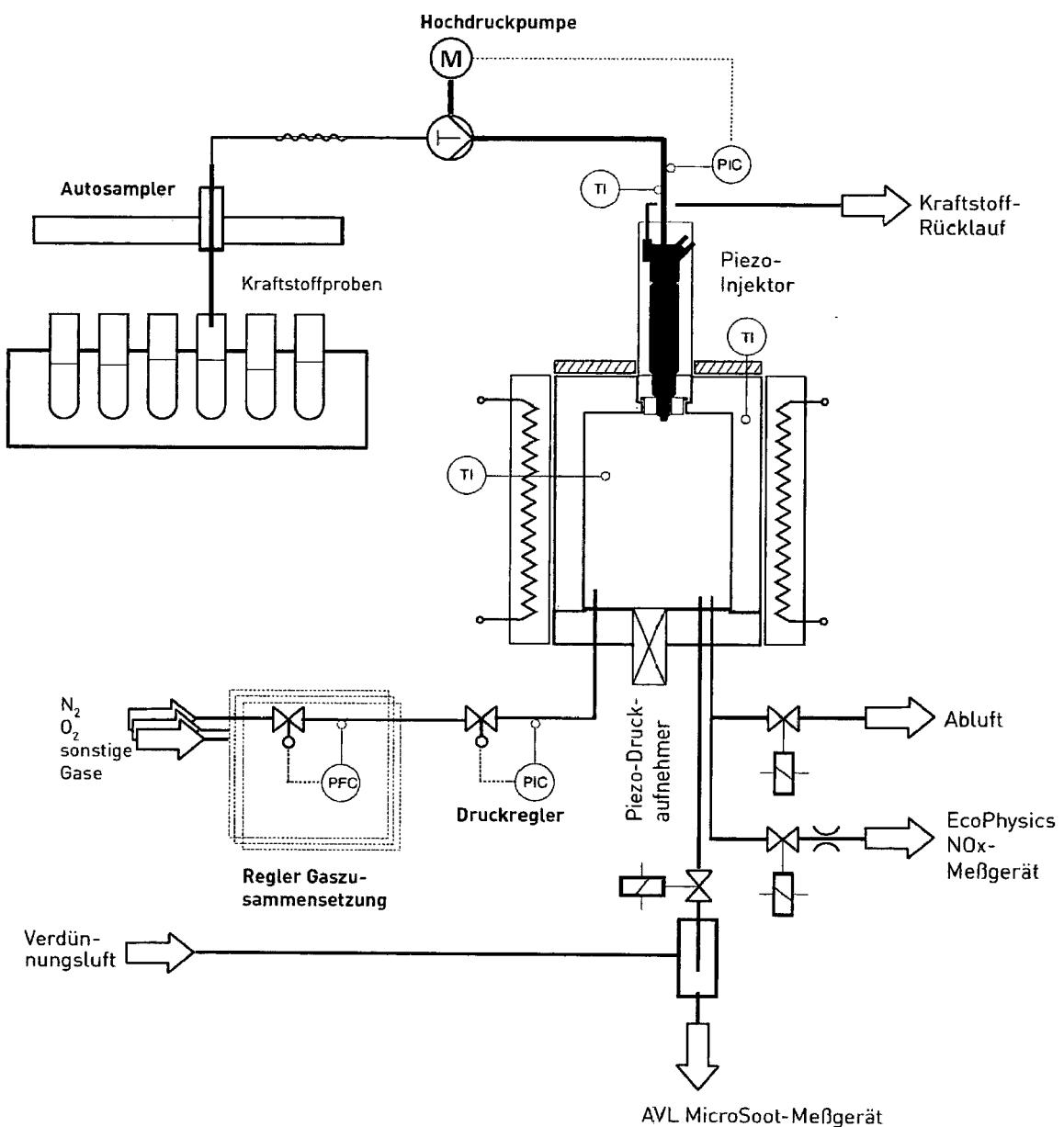
35

40

45

50

55

Fig. 1

5



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 14 15 2761

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10	X US 2002/020107 A1 (BAILEY BRENT K [US] ET AL) 21. Februar 2002 (2002-02-21) * Absätze [0040], [0043], [0046]; Ansprüche 1,5,6; Tabelle 3 * * Absätze [0029] - [0031], [0033]; Tabelle 1 *	1-11,13, 14	INV. C10L1/185 C10L1/02 C10L1/18 C10L1/198 C10L10/12
15	A WO 2006/051424 A1 (ARAYA BRENES MARIO [CR]) 18. Mai 2006 (2006-05-18) * Absätze [0010], [0011], [0035] - [0036], [0038] - [0040]; Ansprüche 1,4,10 *	1-14	
20	A WO 2007/000428 A1 (BASF AG [DE]; TEBBEN GERD-DIETER [DE]; SCHELLING HEINER [DE]; STROEFER) 4. Januar 2007 (2007-01-04) * Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 5 * * Seite 4, Zeilen 4-16 * * Seite 6, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 22 *	1-14	
25	A EP 0 903 395 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 24. März 1999 (1999-03-24) * Tabelle 2, Data 2c, 2d, 2e; Absätze [0001], [0008], [0014], [0015], [0016] *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
30	A US 5 314 511 A (LIOTTA JR FRANK J [US] ET AL) 24. Mai 1994 (1994-05-24) * Absätze [0001], [0013] - [0020]; Ansprüche 1-8 *	1-14	C10L
35	A EP 1 070 755 A1 (SNAM PROGETTI [IT]) 24. Januar 2001 (2001-01-24) * Spalte 1, Zeilen 5-20 * * Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 26 * * Spalte 4, Zeilen 24-59 *	1-14	
40			
45			
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
1	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 23. Mai 2014	Prüfer Bork, Ana-Maria
50	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 Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
55	EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 15 2761

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-05-2014

10

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 2002020107	A1	21-02-2002	KEINE	
15	WO 2006051424	A1	18-05-2006	CR 7573 A US 2007130822 A1 US 2007204506 A1 WO 2006051424 A1	08-06-2005 14-06-2007 06-09-2007 18-05-2006
20	WO 2007000428	A1	04-01-2007	AT 553171 T AU 2006263876 A1 CA 2613877 A1 CN 101213274 A DE 102005030282 A1 EP 1899438 A1 JP 4696160 B2 JP 2008545028 A KR 20080031286 A NZ 564408 A US 2008216390 A1 WO 2007000428 A1	15-04-2012 04-01-2007 04-01-2007 02-07-2008 04-01-2007 19-03-2008 08-06-2011 11-12-2008 08-04-2008 24-12-2009 11-09-2008 04-01-2007
25	EP 0903395	A1	24-03-1999	CA 2247769 A1 CN 1212994 A EP 0903395 A1 JP H11148086 A US 5858030 A	23-03-1999 07-04-1999 24-03-1999 02-06-1999 12-01-1999
30	US 5314511	A	24-05-1994	KEINE	
35	EP 1070755	A1	24-01-2001	CA 2314043 A1 DE 60017510 D1 DE 60017510 T2 EP 1070755 A1 EP 1505049 A1 FR 2796650 A1 IT M1991614 A1 US 6534685 B1 US 2003159341 A1	22-01-2001 24-02-2005 23-03-2006 24-01-2001 09-02-2005 26-01-2001 22-01-2001 18-03-2003 28-08-2003
40					
45					
50					
55	EPO FORM P0461				

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

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 Nicht-Patentliteratur

- *SAE TECHNICAL PAPER SERIES*, 1999, 1-13 [0002]
- *Motortechnischen Zeitschrift MTZ*, 2011, vol. 72, 198-202 [0003]