

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 166 096
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: **85104214.3**

⑵

Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/02**

⑱

Anmeldetag: **06.04.85**

⑳

Priorität: **16.06.84 EP 84106899**

㉑

Anmelder: **Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff
Aktiengesellschaft, Ludwigshafener Strasse o. Nr.
Postfach 8, D-5047 Wesseling (DE)**

㉒

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.01.86**
Patentblatt 86/1

㉓

Erfinder: **Müller, Heinrich, Dr., Röntgenstrasse 4,
D-5047 Wesseling (DE)**
Erfinder: **Keim, Karl-Heinz, Höhenring 31,
D-5351 Helmerzheim (DE)**

㉔

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE**

㉕

Motor-Kraftstoffe.

㉖

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe auf Basis von Methanol und/oder Ethanol, die Zusätze an Gemischen von C₃/C₆-, C₈-C₇-Kohlenwasserstoffen sowie Benzin und an Gemischen von C₄-Kohlenwasserstoffen enthalten.

EP 0 166 096 A1

Motor-Kraftstoffe

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe auf Basis von Methanol und/oder Ethanol, die Zusätze an Gemischen von C_5/C_6 -, $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffe sowie Benzin und Gemische von C_4 -Kohlenwasserstoffe enthalten.

Destilliertes Methanol, sogenanntes Reinmethanol, wird als alternativer Kraftstoff seit einigen Jahren intensiv untersucht. (Chemische Technologie, Winnacker-Küchler, Bd. 5, Organische Technologie I, 4. Auflage, 1981, S. 517.) Auch Zusätze wie z. B. höhere Alkohole und Wasser zu Methanol für die Verwendung als Kraftstoff sind bekannt. (N. Iwai, The combustion of methanol mixed with water, Second Nato-Symposium; 4. - 8. Nov. 1974, Düsseldorf)

In einem älteren Patent US-PS 2,365,009 werden Kombinationen von Alkoholen mit 1 - 5 C-Atomen mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 3 - 5 C-Atomen beschrieben. Ferner wird von der gleichen Anmelderin in US-PS 2,404,094 (Continuation in Part der US-PS 2,365,009) ein Kraftstoff beschrieben, der entweder aus absolut reinem Methanol oder handelsüblichem destilliertem wasserfreiem Methanol besteht (Spalte 6, Zeilen 8 - 11) und aliphatische $C_3 - C_5$ -Kohlenwasserstoffe enthält. Diese Anmeldung beansprucht auch einen Methanolkraftstoff, der 2 - 20 % eines aliphatischen C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffes enthält. Bevorzugt sind gemäß Spalte 5, Zeilen 22 - 27, Kohlenwasserstoffe in hochreiner Form. Ferner können die verwendeten Kohlenwasserstoffe auch teilweise ungesättigt sein bzw. aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen (Spalte 5, Zeilen 28 - 34). In den Beispielen (Tabelle 1) sind als Zusatzkomponenten n-Pentan, Isopentan und ein C_4 -Schnitt angegeben, der bis zu 20%

Butene enthält. Gemäß Ansprüchen 5 und 6 kann auch ein Gemisch gesättigter C_5 -Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden für den speziellen Fall des Kraftstoffs für Flugzeugmotoren. In US-PS 2,365,009 werden auch Gemische von Ethanol mit aliphatischen C_3 - C_5 -Kohlenwasserstoffen beschrieben, wobei die aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können, und bevorzugt Isopentan (Anspruch 8 und Tabelle 1) als Kohlenwasserstoff zugemischt wird.

Weitere Beispiele von Ethanol/Kohlenwasserstoffgemischen sind beschrieben in DE-OS 2,806,673 und DE-OS 3,211,775. Insbesondere sind der Fachwelt die Bemühungen bekannt, in Ländern, in denen Ethanol reichlich zur Verfügung steht, wie z. B. in Brasilien, dieses sowohl rein als auch in Gemisch mit Kohlenwasserstoffen (Benzin) als Kraftstoff einzusetzen (z. B. Chemical Engineering Process, April 1979, S. 11).

Andererseits sind der Fachwelt wichtige kraftstoffspezifische Nachteile der niederen Alkohole bekannt, so z. B. das schlechte Kaltstartverhalten, das schlechte Fahrverhalten bei niederen Außentemperaturen, unbefriedigende Mischbarkeit mit Kohlenwasserstoffen insbesondere bei tiefen Temperaturen und der weite Explosionsbereich.

Die Kaltstartprobleme sind in der geringen Zündfähigkeit der Alkohole Methanol und Ethanol zu suchen. Ein Maß für die Zündfähigkeit ist der Dampfdruck eines Kraftstoffs, der nach dem sog. Reid-Test bei 38,0 °C gemessen wird.

Zum Vergleich besitzt Benzin im Reid-Test einen Dampfdruck von 700 mbar, Methanol dagegen von 350 mbar. Bei Außentemperaturen unter 15 °C sind die Dampfdrucke von Methanol und Ethanol so niedrig, daß eine gasförmige, zündfähige Mischung kaum möglich

ist. Die Explosionsgrenzen von Reinmethanol in Luft liegen bei 6,75 bis 36,7 Vol.%, so daß in den Kraftfahrzeugtanks zwischen + 10 °C und + 35°C ein explosionsfähiges Kraftstoff-Luftgemisch vorliegt. Zusätze von 6-9 Gew.% Isopentan verringern die oberen Explosionsgrenzen auf -7 °C im Sommer- und -20 °C im Winterbetrieb. so daß dann die Sicherheitsprobleme weitgehend beseitigt sind.

Ferner zeichnet sich Isopentan durch ausgezeichnete Löslichkeit sowohl in Methanol als auch Ethanol, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen aus. Als die günstigsten Einstelldaten für den Dampfdruck von Reinmethanol erwiesen sich die oberen Dampfdruckwerte der Kraftstoff-Norm DIN 51 600 mit 700 mbar für Sommer- und 900 mbar für Winterkraftstoff (Reid-Test).

In Anbetracht der geschilderten Probleme und des Standes der Technik sowie der jüngeren Untersuchungen wurde daher Isopentan (2-Methylbutan) als bisher optimale Zumischkomponente angesehen.

Der Kraftstoff aus destilliertem Methanol und Isopentan, der als M 100 Kraftstoff bekannt ist, wurde in mehreren Autoflottentests erprobt und wird seit Jahren, insbesondere in der Bundesrepublik Deutschland in kommunalen Autoflottentests eingesetzt (s. H. Müller; 27. DGMK-Haupttagung, 6.-8. Okt. 1982). Obgleich isopentanhaltiges Methanol in gewissem Umfang die Erwartungen an einen brauchbaren Motor-Kraftstoff erfüllt, haben die Untersuchungen unerwartet ergeben, daß noch immer wesentliche Nachteile mit diesem Kraftstoff verbunden sind. Insbesondere liegt im Sommerbetrieb der Dampfdruck bei Verwendung von Reinmethanol, trotz Absenkens des Isopentangehalts auf 5 bis 6 Gew.%, zu hoch, wobei als Folge unerwünschtes Ausgasen des Isopentans auftritt, während im Winterbetrieb

trotz eines Isopentangehaltes bis zu 9 Gew.% bei tiefen Temperaturen ein Dampfdruckabfall auftritt, der dazu führt, daß bei winterlicher Kälte von unter -10°C die Kaltstarteigenschaften zu wünschen übrig lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Kraftstoffe auf Methanol- und Ethanolbasis zu finden, die besseres Kaltstartverhalten, ein besseres Fahrverhalten, insbesondere bei relativ hohen sowie relativ tiefen Außentemperaturen erbringen, wie es im praktischen Kraftfahrzeugbetrieb erforderlich ist, bei einwandfreier Löslichkeit auch im Winterbetrieb und geringerer Ausgasung im Sommerbetrieb und gleichzeitig einen sicheren Betrieb gewährleisten, ohne daß im Kraftstofftank ein explosives Gemisch auftritt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch Kraftstoffe auf Methanolbasis gelöst mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 - bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin enthalten, wobei

- a) die Gesamtmenge an C_4 -, C_5/C_6 -, bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin im Kraftstoff 0,1-15 Gew.% bzw. 0,1 - 18 Gew.% bzw. 0,1 - 25 Gew.% beträgt und
- b) das Verhältnis von C_4 : C_5/C_6 bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt,

sowie durch Kraftstoffe auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 - bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin enthalten, wobei

- a) die Gesamtmenge an C_4 -, C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin im Kraftstoff 0,1-15 Gew.% bzw. 0,1-18 Gew.% bzw. 0,1-25 Gew.% beträgt und
- b) das Verhältnis von C_4 : C_5/C_6 bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt,

bzw. durch Gemische der erfindungsgemäßen Kraftstoffe auf Methanol- und Ethanolbasis sowie durch Gemische der erfindungsgemäßen Kraftstoffe mit Kraftstoffen auf Methanol- und Ethanolbasis, die Zusätze an C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen enthalten.

Es hat sich für den Fachmann überraschend gezeigt, daß Gemische aus C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen, C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin andererseits mit Reinmethanol sowie mit nichtdestilliertem technischem Methanol, sog. Rohmethanol ebenso wie mit Ethanol bzw. technischem wasserhaltigem Ethanol in hervorragender, bisher unerreichter Weise Kraftstoffe liefern, die einwandfreies Kaltstartverhalten und besseres Fahrverhalten, insbesondere bei relativ hohen sowie relativ tiefen Außentemperaturen erbringen, wie es im praktischen Kraftfahrzeugbetrieb erforderlich ist, bei einwandfreier Löslichkeit auch im Winterbetrieb und geringer Ausgasung im Sommerbetrieb und gleichzeitig einen sicheren Betrieb gewährleisten, ohne daß im Kraftstofftank ein explosives Gemisch eintritt. Es war insbesondere überraschend, daß die Kombination der gewünschten Eigenschaften, also genügend geringes Ausgasen bei hohen Außentemperaturen, einwandfreies Kaltstartverhalten bei tiefen Außentemperaturen und sichere Explosionsgrenzen trotz Zusatzes eines relativ tief siedenden C_4 -Anteils erzielt wurde, wobei auch bei relativ hohem Wassergehalt, daher auch bei sehr feuchtem Klima, keine Phasentrennung im Kraftstoffgemisch eintritt. Insbesondere war es überraschend, daß sich technische Schnitte an C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen

bzw. Benzin, wie sie im Raffinerie- und Primärchemikalien-Produktionsbereich, z. B. Ethylen- und Benzin/Toluol (BT)-Anlagen, anfallen andererseits, trotz unterschiedlicher Zusammensetzung an Einzelkohlenwasserstoffen hervorragend eignen.

Beispielhaft seien für den Raffineriebereich straight run-, Krack- und katalytische Krack-Schnitte genannt, ferner z.B. Reformer-Schnitte oder Merox-Schnitte. Die erfindungsgemäß beanspruchten Schnitte sind jedoch nicht auf die genannten Schnitte beschränkt, da, wie dem Fachmann bekannt ist, durch die unterschiedliche Struktur der Raffinerien die erfindungsgemäßen Kraftstoffbestandteile auch aus anderen Anlagen gewonnen werden können. Es ist selbstverständlich, daß die in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe auch einschließlich der C_4 -Kohlenwasserstoffe in Form eines einzelnen technischen Schnittes gewonnen werden können.

Die Gesamtmenge an C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin andererseits kann bei 0,1 bis 25 Gew.% liegen. Das Verhältnis von C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits zu C_5/C_6 bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen sowie Benzin andererseits kann bei 1 : 500 bis 3 : 1 liegen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin andererseits von 1 : 1 bis 1 : 20.

Kleine Mengen von Nicht- $C_4 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen, wie sie in technischen Fraktionen zwangsläufig enthalten sind, können in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen enthalten sein, unabhängig davon, ob es sich um nichtaromatische gesättigte und/oder ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe handelt.

Geeignete Fraktionen an C_4 -, C_5 -, C_6 - und C_7 -Gemischen sind beispielhaft in den folgenden Analysen angegeben, wobei jedoch die erfindungsgemäß in den Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe nicht aus solchen Einzelfraktionen, sondern auch aus gemeinsam geschnittenen Fraktionen bestehen können:

<u>C₄-Fraktion</u>		<u>C₅-Fraktion</u>	
C ₃	2,4 Gew. %	C ₄	0,52 Gew. %
C ₄ , ungesättigt	0,5 "	C ₅ , ungesättigt	1,38 "
Isobutan	34,9 "	Isopentan	28,15 "
n-Butan	62,0 "	n-Pentan	30,31 "
>C ₄	0,2 "	>C ₅	12,3 "

<u>C₆ - Fraktion</u>		<u>C₇ - Fraktion</u>	
n-Butan	1,0 Gew. %	n-Heptan	2,2 Gew. %
Cyclopentan	1,6 "	Methylcyclohexan	15,3 "
2-Methylpentan	2,5 "	1-Methylhexen-1	1,2 "
3-Methylpentan	3,0 "	Methylhexan	10,7 "
2-Ethylbuten	11,2 "	Ethylcyclopentan	18,2 "
Methylcyclopentan	32,0 "	1,3-Dimethyl- cyclopenten	8,2 "
Benzol	29,2 "	Toluol	30,1 "
Cyclohexan	7,4 "	2,4-Dimethylhexan	4,5 "
2-Methylhexan	1,5 "	Sonstige	9,6
3-Methylhexan	1,1 "		
Sonstige	9,5 "		

Als Benzin können übliche Normal- und Superkraftstoffe eingesetzt werden, wobei jedoch beliebige bleifreie Kraftstoffe bevorzugt sind. Erfindungsgemäß können diese Kraftstoffe auch bereits Zusätze wie Ether, Alkohole, Ketone, Aromaten u.a. enthalten.

Es ist bei den erfindungsgemäßen Kraftstoffen wie bei zahlreichen bekannten alternativen Kraftstoffen möglich, gewisse Mengen an weiteren üblichen Komponenten zuzumischen, z.B. C₃-, C₄- und höhere Alkohole, Ether, wie z.B. Methyl-tert.-butylether und andere zur Verfügung stehende Ether, ferner können auch Ketone, wie z.B. Aceton sowie zusätzliche Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylole oder höhere Aromaten wie z.B. sog. "Platformat schwer" zugemischt werden bzw. enthalten sein.

Die bisher für Kraftstoffe auf Methanolbasis verwendete Methanolqualität ist destillativ aufgearbeitetes Methanol, sog. Reinmethanol (absolutely pure or refined methanol). Es ist dem Fachmann bekannt, daß bezüglich Reinheit dieser Methanolqualität hohe Anforderungen gestellt werden, wobei ein entsprechend hoher betrieblicher Aufwand, insbesondere im Destillationsbereich erforderlich ist. Da insbesondere bei Methanolkraftstoff bestimmte technische Probleme auftreten, wie z.B. korrosive

und auflösende Einwirkung des Methanols auf Kraftfahrzeugteile wie Leitungen, Tankauskleidungen, Motorteile und Motorwerkstoffe und darüber hinaus hohe Anforderungen an die vollständige Verbrennung im Hinblick auf Umweltverunreinigungen gestellt werden, und ferner Ablagerungen, insbesondere im Vergaser und Motor, vermieden werden müssen, hat man nicht destillativ aufgearbeitetes Methanol, wie es in Nieder-, Mittel- oder Hochdruck-Synthesanlagen anfällt (sog. Rohmethanol (non refined methanol)) nicht für geeignet gehalten.

Rohmethanol enthält bekanntlich neben bis zu ca. 5 Gew. % Wasser zahlreiche Verunreinigungen, wie z.B. Formaldehyd, Methylformiat, Ameisensäure, Dimethylsulfid, Formaldehyddimethylacetal, Eisenpentacarbonyl sowie weitere Carbonsäuren und deren Ester.

Es war ein nicht vorhersehbares Ergebnis der Untersuchungen der Anmelderin, daß im Gegensatz zum Vorurteil gemäß dem Stand der Technik, nichtdestilliertes Methanol ebenfalls hervorragend für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe geeignet ist, insbesondere in Hinsicht auf die Fahrzeugteile, die mit dem Kraftstoff in Berührung kommen und im Hinblick auf die Emissionen. Es wurde überraschend gefunden, daß die Emissionen an CO , NO_x und Kohlenwasserstoffen niedriger als diejenigen bei Verwendung von reinem Methanol liegen. Dies zeigt im einzelnen folgende Tabelle:

Tabelle 1

Abgasemissionen nach ECE-Norm, gemessen mit einem optimierten VW Golf, 1,6 l

		Reinmethanol			Rohmethanol		
	Benzin	C ₄ /C ₅ /C ₆ 7 Gew. %	C ₄ /C ₅ -C ₇ 7,7 Gew. %	C ₄ / Benzin 12,3 Gew. %	C ₄ /C ₅ /C ₆ 7 Gew. %	C ₄ /C ₅ -C ₇ 7,7 Gew. %	C ₄ /Benzin 12,3 Gew. %
CO (g/Test)	86,5	40,4	40,5	53,2	37,1	37,5	48,1
Kohlen- wasser- stoffe (g/Test)	8,6	3,6	3,6	4,0	2,9	2,8	3,1
NO _x (g/Test)	12,5	3,2	3,3	3,9	2,4	2,4	2,9

Erfindungsgemäß kann auch ein Rohmethanol eingesetzt werden, daß nicht destilliert, jedoch abgetoppt ist unter Entfernung leichtflüchtiger Verunreinigungen.

Zur näheren Erläuterung der hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kraftstoffe auf Methanolbasis dienen die Fig. 1 bis 10.

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Dampfdrucks (absolut) eines erfindungsgemäßen Kraftstoffs mit C₄-/C₅-/C₆-Kohlenwasserstoff-zusatz von der Temperatur für Sommer- und Winterqualität für Reinmethanol und Rohmethanol dargestellt.

In Fig. 2 ist die gleiche Abhängigkeit dargestellt, wobei C₄, C₅-C₇-Kohlenwasserstoffe zugesetzt wird.

In Fig. 3 ist die gleiche Abhängigkeit dargestellt, wobei C_4 -Kohlenwasserstoffe und Otto-Kraftstoff zugesetzt sind (OK).

In Fig. 4 ist die gleiche Abhängigkeit dargestellt mit Ethanol/Wasser (95,6 Gew.% Ethanol und 4,4 Gew.% H_2O) und C_4 -/ C_5 / C_6 -Kohlenwasserstoffen als Zusatz.

In Fig. 5 ist die gleiche Abhängigkeit wie in Fig. 4, jedoch mit C_4 - und C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen als Zusatz dargestellt.

In Fig. 6 ist die gleiche Abhängigkeit wie in den Figuren 4 und 5, jedoch mit C_4 -Kohlenwasserstoffen und OK als Zusatz dargestellt.

In Fig. 7 ist in allgemeiner Form die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Kohlenwasserstoffkonzentration dargestellt.

Fig. 8 entspricht der Kurve der Fig. 7 für den beispielhaften Fall des Zusatzes von C_5 / C_6 -Kohlenwasserstoffen zu Ethanol (95,6%).

Fig. 9 und Fig. 10 geben Vergleichsdampfdruckkurven mit Iso-pentanzusatz zu Rein- und Rohmethanol wieder, entsprechend dem Stand der Technik.

Mit Hilfe der Figuren werden die erfindungsgemäßen Kraftstoffe näher erläutert.

In Fig. 1 ist der Dampfdruck eines Kraftstoffs aus Rein- bzw. Rohmethanol und C_4 -/ C_5 -/ C_6 -Kohlenwasserstoffen in mbar aufgetragen gegen den Temperaturbereich -30 bis +30 °C für jeweils Winter und Sommer.

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen angegeben, jeweils in Gew.%, wobei diese als beispielhaft anzusehen sind. Unter die erfindungsgemäßen Kraftstoffe fallen insbesondere solche Zusammensetzungen, in denen die Gesamtkohlenwasserstoffmenge für Sommer- und Winterbetrieb möglichst gleich groß sind, da hier-

durch keine oder nur geringe Änderungen der Motoreinstellung für Winter- und Sommerbetrieb erforderlich sind. Dies gilt ebenso für C_4/C_5 - C_7 - oder C_4 /Benzin-Komponenten bzw. Gemische der Kohlenwasserstoffe. Die bevorzugten Gesamtmengen an in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffen liegen für $C_4 - C_6$ bei 2 - 15 Gew.%, für $C_4 - C_7$ bei 2 - 18 und für C_4 /Benzin bei 2 - 25 Gew.%.

Tab. 2

	Rein-methanol	C_5	C_6	C_4	Roh-methanol	C_5	C_6	C_4
Sommer	92,1	3,5	3,5	0,9	92,7	3,5	3,5	0,3
Winter	90,9	3,5	3,5	2,1	91,9	3,5	3,5	1,1

Die Reid-Dampfdrücke sind für diesen Sommer-Kraftstoff 700 mbar und für den Winter-Kraftstoff 900 mbar.

Die Dampfdrücke der erfindungsgemäßen Kraftstoffe können jedoch in einem gewissen Bereich variieren.

Die Mengen an C_5 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen wurden für alle Gemische konstant gehalten.

Trägt man den Reid-Dampfdruck eines Gemisches von Methanol oder Ethanol und Zusätzen an Kohlenwasserstoffen bei konstanter Temperatur gegen zunehmende Mengen an Kohlenwasserstoff-Zusatz auf, so steigt zunächst der Dampfdruck nahezu linear an mit zunehmender Menge an Kohlenwasserstoff-Zusatz. Bei einer bestimmten Menge Kohlenwasserstoff-Zusatz gelangt man in einen Bereich in dem die Dampfdruckzunahme stark abfällt und bei weiterem Zusatz nahezu horizontal weiter verläuft.

Dieses generelle Verhalten ist in Fig. 7 dargestellt. Eine einzelne Kurve ist für ein Gemisch aus 95,6 Gew.% Ethanol und C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffzusätzen in Fig. 8 dargestellt. Hält man die Gesamtmenge an z. B. C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen konstant, variiert jedoch das Verhältnis von C_5 - zu C_6 -Kohlenwasserstoffen, so erhält man analog verlaufende Kurvenschaaren.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im Hinblick auf die Stabilität des jeweiligen Kraftstoffs d. h. auf möglichst geringes Ausgasen einerseits bei Einhaltung der gewünschten Dampfdrücke der erfindungsgemäßen Kraftstoffe in Winter- und Sommerbetrieb andererseits, die zugesetzte Menge an C_5/C_6 -, bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen, bzw. Benzin so zu wählen, daß man sich im Bereich des Übergangs in den nahezu horizontal verlaufenden Dampfdruckbereich befindet, wie in Fig. 7 dargestellt, wobei jedoch beidseitig noch teilweise die gerade verlaufenden Bereiche eingeschlossen sein können.
Die bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bereiche des Kohlenwasserstoffzusatzes sind in Fig. 7 angegeben.

In Fig. 2 ist der Dampfdruck eines Kraftstoffs aus Rein- bzw. Rohmethanol mit Zusatz von C_4 -/ C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen in mbar aufgetragen gegen den Temperaturbereich $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für jeweils Winter und Sommer.

In Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen angegeben, jeweils in Gew. %:

Tab. 3

	Rein- methanol	C_5	C_6	C_7	C_4	Roh- methanol	C_5	C_6	C_7	C_4
Sommer	92,3	4,5	1,5	1,0	0,7	92,9	4,5	1,5	1,0	0,1
Winter	91,2	4,5	1,5	1,0	1,8	92,1	4,5	1,5	1,0	0,9

Die Reid-Dampfdrücke sind für diesen Sommerbetrieb wiederum 700 mbar und für den Winter-Kraftstoff 900 mbar.

Die Mengen der C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffe wurden für alle Kraftstoffe konstant gehalten.

Die Fig. 3 ist der Dampfdruck eines Kraftstoffs aus Rein- bzw. Rohmethanol mit Zusatz von Otto-Kraftstoff in mbar aufgetragen gegen den Temperaturbereich $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für jeweils Winter und Sommer.

In Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen angegeben, jeweils in Gew. %:

Tab. 4

	Rein- methanol	Otto- kraftstoff	C ₄	Roh- methanol	Otto- kraftstoff	C ₄
Sommer	87,7	11,2	1,1	90,2	8,9	0,9
Winter	82,8	15,4	1,8	86,6	11,8	1,6

Die Reid-Dampfdrucke sind für diesen Sommer-Kraftstoff 700 mbar und für den Winterkraftstoff 900 mbar.

Da die marktüblichen Otto-Kraftstoffe (Normalkraftstoffe) in Sommer- und Winterqualität in der Zusammensetzung unterschiedlich sind, wurden die Mengen nicht konstant gehalten, sondern übliche Sommer- und Winterkraftstoffe in unterschiedlichen Mengen eingesetzt, wobei jedoch die erfindungsgemäß bevorzugten Mengen gemäß Fig. 7 eingesetzt wurden.

Die Figuren 1 - 3 ergeben für den Fachmann überraschende Ergebnisse. (Gemeinsame Basis sind die Reid-Dampfdrucke von 700 mbar für Sommer- und 900 mbar für Winterbetrieb)

Es ist bekannt, daß gegenüber dem Einsatz von Isopentan, der dem Stand der Technik entspricht, für den technischen Einsatz von Methanol- bzw. Ethanol-Kraftstoffen niedrigere Dampfdrucke im Sommerbetrieb als es dem Isopentanzusatz entspricht und höhere Dampfdrucke für den Winterbetrieb erforderlich sind.

Die in den Kurven der Figuren 1 - 3 dargestellten Dampfdrucke der erfindungsgemäßen Kraftstoffe sind in Tabelle 5 für -30 °C bzw. +30 °C zusammengefaßt. Sie zeigen, daß für den Fachmann unvorhersehbar durch die erfindungsgemäßen Kraftstoffe ein hervorragendes Dampfdruckverhalten gewährleistet ist.

Tabelle 5 (Reid-Dampfdruck-Basis)

700 mbar Sommer, 900 mbar Winter gemessen bei
37,7 °C

	Reinmethanol	Rohmethanol
Isopentan, 30 °C Sommer	550 mbar	620 mbar
Isopentan -30 °C Winter	70 mbar	110 mbar
C ₄ /C ₅ /C ₆ , 30 °C Sommer	555 mbar	565 mbar
C ₄ /C ₅ /C ₆ , -30 °C Winter	100 mbar	140 mbar
C ₄ /C ₅ - C ₇ , 30 °C Sommer	580 mbar	595 mbar
C ₄ /C ₅ - C ₇ , -30 °C Winter	100 mbar	160 mbar
C ₄ /OK, 30 °C Sommer	570 mbar	590 mbar
C ₄ /OK, -30 °C Winter	100 mbar	150 mbar

Betrachtet man Reinmethanol, so stellt man fest, daß bei Zusatz von Isopentan ein Dampfdruck für Sommerkraftstoff von 550 mbar gemessen wird und für Winterkraftstoff ein Dampfdruck von 70 mbar.

Eine geringfügige Erhöhung im Falle des Sommerkraftstoffs auf Basis Reinmethanol bei +30 °C tritt auf bei den Zusätzen von C_5/C_6 , $C_5 - C_7$ und OK.

Betrachtet man den Winterkraftstoff, so stellt man fest, daß bei den erfindungsgemäßen Zusätzen von C_5/C_6 , $C_5 - C_7$ und Benzin für den praktischen Fahrbetrieb wesentliche Erhöhungen des Dampfdrucks gegenüber Isopentan vorliegen. Dieses unerwartete Ergebnis trägt entscheidend dazu bei, daß Methanolkraftstoffe als alternative Kraftstoffe für den praktischen Fahrzeugbetrieb risikolos einsetzbar sind.

Im Falle des Rohmethanols sind die erfindungsgemäßen Vorteile noch ausgeprägter.

Im Winterbetrieb erhält man bei Isopentan-Zusatz einen Dampfdruck von 110 mbar. Bei C_5/C_6 -, $C_5 - C_7$ - und OK-Zusatz erhält man Dampfdruckerhöhungen von 30, 50 und 40 mbar.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß gegenüber dem Stand der Technik wesentliche, unvorhersehbare Verbesserungen erzielt worden sind, die den praktischen Einsatz von Methanolkraftstoffen auch unter extremen klimatischen Bedingungen erst möglich machen. Betrachtet man die Explosionsgrenzen, die in Tabelle 6 wiedergegeben sind, so stellt man fest, daß auch bezüglich dieses Parameters mit den erfindungsgemäßen Kraftstoffen gegenüber dem Stand der Technik, nämlich dem Isopentan-Zusatz eindeutige Verbesserungen erzielt werden.

Tabelle 6 (Reid-Dampfdruck-Basis)

obere Explosions- temperatur	Rein- methanol °C	Iso- pentan °C		$C_4/C_5/C_6$ °C	$C_4/C_5 - C_7$ °C	C_4/OK °C
Sommer	+25	-7		<-20	<-20	<-20
Winter	+15	-20		<-25	<-25	<-25

Vergleicht man die Dampfdrucke der Figuren 4, 5 und 6 bei 30 °C (Sommerkurve) bzw. -30 °C (Winterkurve) mit den entsprechenden Isopentan/Reinmethanoldampfdrucken, so stellt man fest, daß unter Reidbedingungen mit Ethanol (E 100) und Zusätzen $C_4/C_5/C_6$, C_4/C_5-C_7 und C_4 /Ottokraftstoff (OK) ein ausgezeichnetes Dampfdruckverhalten insbesondere im Winterbetrieb erhalten wird.

Die Dampfdrucke sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7 (Reid-Dampfdruck-Basis) 700 mbar Sommer 900 mbar Winter gemessen bei 37,7 °C

	Ethanol 95,6%ig
$C_4/C_5/C_6$ Sommer 30 °C	580 mbar
$C_4/C_5/C_6$ Winter -30 °C	95 mbar
$C_4/C_5 - C_7$ Sommer 30 °C	552 mbar
$C_4/C_5 - C_7$ Winter - 30 °C	105 mbar
C_4/OK Sommer 30 °C	560 mbar
C_4/OK Winter -30 °C	103 mbar

Ähnliche Ergebnisse werden mit wasserhaltigem Ethanol, wie z.B. Bioalkohol mit bis zu 80 Gew.% Wasser erhalten.

In Tabelle 8 sind die Zusammensetzungen erfindungsgemäßer Kraftstoffe auf Ethanolbasis zusammengefaßt.

Tabelle 8

	Ethanol 95,6%ig	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	OK
Sommer	89,0	2,0	4,5	4,5		
Winter	87,5	3,5	4,5	4,5		
Sommer	89,3	1,7	5,5	2,5	1,0	
Winter	87,5	3,5	5,5	2,5	1,0	
Sommer	81,6	2,4				16,0
Winter	76,5	3,5				20,0

Sehr gute Ergebnisse werden mit den erfindungsgemäßen Kraftstoffen auf Ethanolbasis auch hinsichtlich der Explosionsgrenzen erhalten, wie aus Tabelle 9 hervorgeht.

Tabelle 9

obere Explosions- temperatur	C ₄ /C ₅ /C ₆ °C	C ₄ /C ₅ -C ₇ °C	C ₄ /OK °C
Sommer	<-20	<-20	<-20
Winter	<-25	<-25	<-25

In Fig. 8 sind beispielhaft für den Zusatz von C₅/C₆ zu Ethanol auf der Grundlage der allgemeinen Kurve der Figur 7 Konzentrationsbereiche mit den bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Abschnitten a und b dargestellt.

Das Verhältnis von $C_5 : C_6$ ist in diesem Beispiel 1 : 1.
Hat man die (bevorzugte) Konzentration von C_5/C_6 , bzw. $C_5 - C_7$ bzw. OK gemäß der Konzentrationskurve 7 bzw. 8 ermittelt, so wird soviel C_4 zugesetzt, daß der gewünschte Reiddampfdruck erhalten wird.

Es ist dem Fachmann jedoch bekannt, daß die Reid-Dampfdrucke von 700 mbar (Sommer) und 900 mbar (Winter) als Vergleichsbasis für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe zwar bevorzugt sind, daß jedoch erfindungsgemäß auch andere Sommer- bzw. Winterdampfdrucke als Basis gewählt werden können, bzw. daß die Dampfdrucke der im praktischen Fahrbetrieb eingesetzten Kraftstoffe in gewissen Bereichen variabel sind.

Die Additivierung der erfindungsgemäßen Kraftstoffe kann, wie bei Kraftstoffen auf Alkoholbasis üblich, erfolgen, Geeignete Korrosionsinhibitoren sind u.a. z.B. solche auf Triazol-, Imidazol- oder Benzoatbasis.

Als Zündkontrolladditiv können z.B. Trikresylphosphat, aber auch andere, eingesetzt werden.

Gegebenenfalls können Emulgatoren wie Glykole oder deren Mono- und Diether und andere verwendet werden.

Andere Additivierungen sind erfindungsgemäß ebenfalls möglich.

Zweifellos ist das Zusammenwirken der erfindungsgemäßen Komponenten in den neuen Kraftstoffen sowohl auf Rein-, Rohmethanol- und Ethanolbasis zu bisher unerreichten Eigenschaften, im Bedarfsfall herstellbar aus überwiegend einheimischen Rohstoffen, nämlich aus Kohlesynthesegas oder Bioalkohol, von größter volkswirtschaftlicher Bedeutung.

Unser Zeichen: - UK 354a-

Motor-Kraftstoffe

Patentansprüche

1. Kraftstoff auf Methanolbasis mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei
 - a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 15 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von $C_4 : C_5/C_6$, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
2. Kraftstoff auf Methanolbasis mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei
 - a) die Gesamtmenge an C_4 - und $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 18 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von $C_4 : C_5 - C_7$, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
3. Kraftstoff auf Methanolbasis mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin enthält, wobei

- a) die Gesamtmenge an C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin im Kraftstoff 0,1 bis 25 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
4. Kraftstoff auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei
- a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 15 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : C_5/C_6 , 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
5. Kraftstoff auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei
- a) die Gesamtmenge an C_4 - und $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 18 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : $C_5 - C_7$, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
6. Kraftstoff auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin enthält, wobei
- a) die Gesamtmenge an C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin im Kraftstoff 0,1 bis 25 Gew.% beträgt und

- b) das Verhältnis von C_4 : Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.

7. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus einem Gemisch aus wenigstens einem der in den Ansprüchen 1 - 6 offenbarten Kraftstoffe und einem zweiten Kraftstoff auf Methanolbasis besteht, der gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser enthält und der ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5 -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei

- a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen im zweiten Kraftstoff 0,1 - 15 Gew.% beträgt und
- b) das Verhältnis von C_4 : C_5 -Kohlenwasserstoffen im zweiten Kraftstoff 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.

8. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus einem Gemisch aus wenigstens einem der in den Ansprüchen 1 - 7 offenbarten Kraftstoffe besteht und einem zweiten Kraftstoff auf Ethanolbasis, der gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser enthält und der ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5 -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei

- a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen im zweiten Kraftstoff 0,1 - 15 Gew.% beträgt und
- b) das Verhältnis von C_4 : C_5 -Kohlenwasserstoffen im zweiten Kraftstoff 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.

9. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Ethanol wasserhaltiges Ethanol ist.

10. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Methanol undestilliertes technisches Methanol und/oder abgetopptes technisches Methanol ist.
11. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff zusätzlich aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.
12. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus einem Gemisch von wenigstens zwei der unter den Ansprüchen 1 - 11 offenbarten Kraftstoffe besteht.

- 1/10

0166096

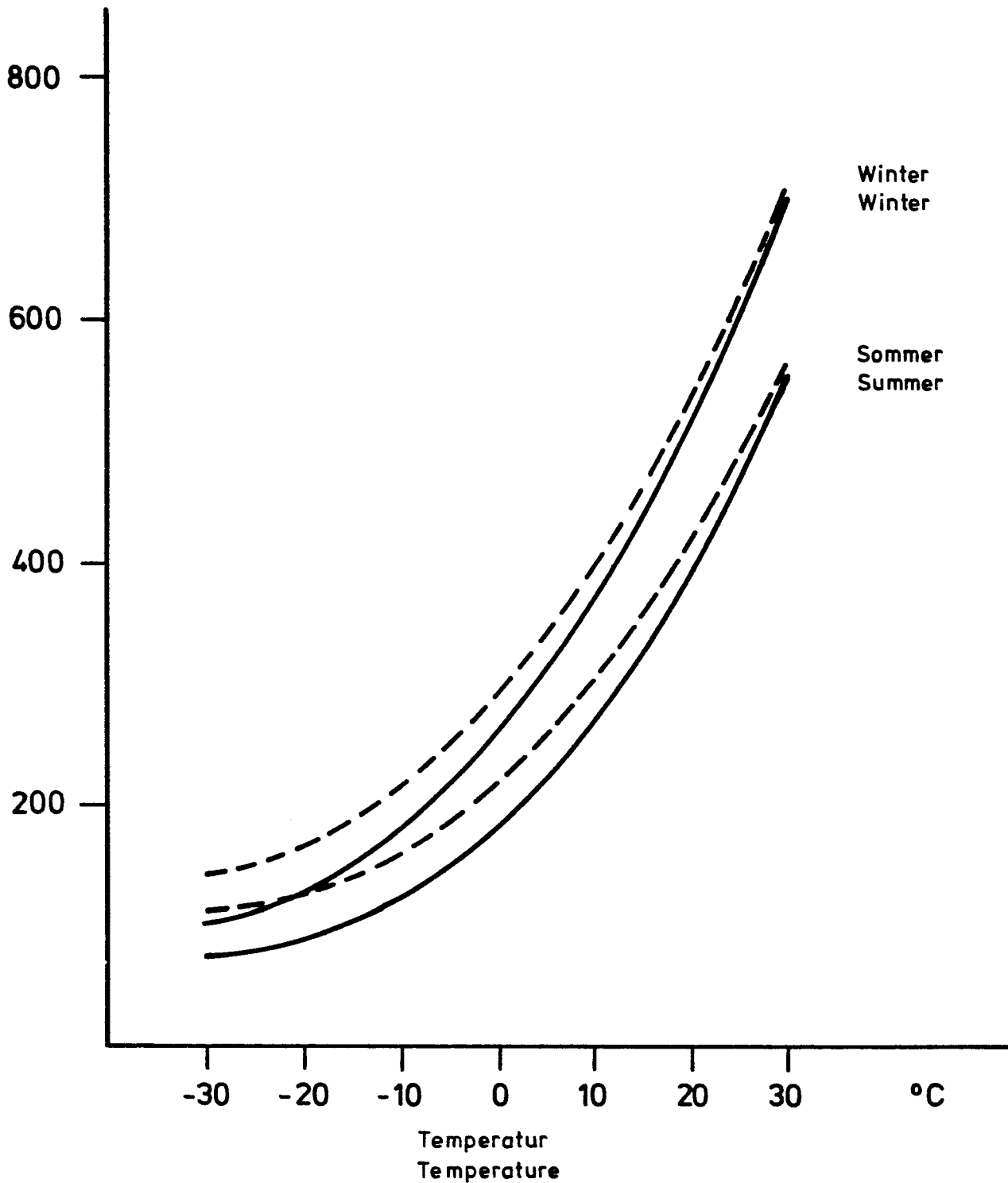
Figur 1
Figure 1

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

mbar

M 100 mit C₅ / C₆-Schnitt und C₄
als Zumischkomponenten

M 100 with addition of C₅ / C₆-
fraction and C₄-fraction



————— Reinmethanolbasis
"pure" methanol

----- Rohmethanolbasis
"crude" methanol

- 2/10

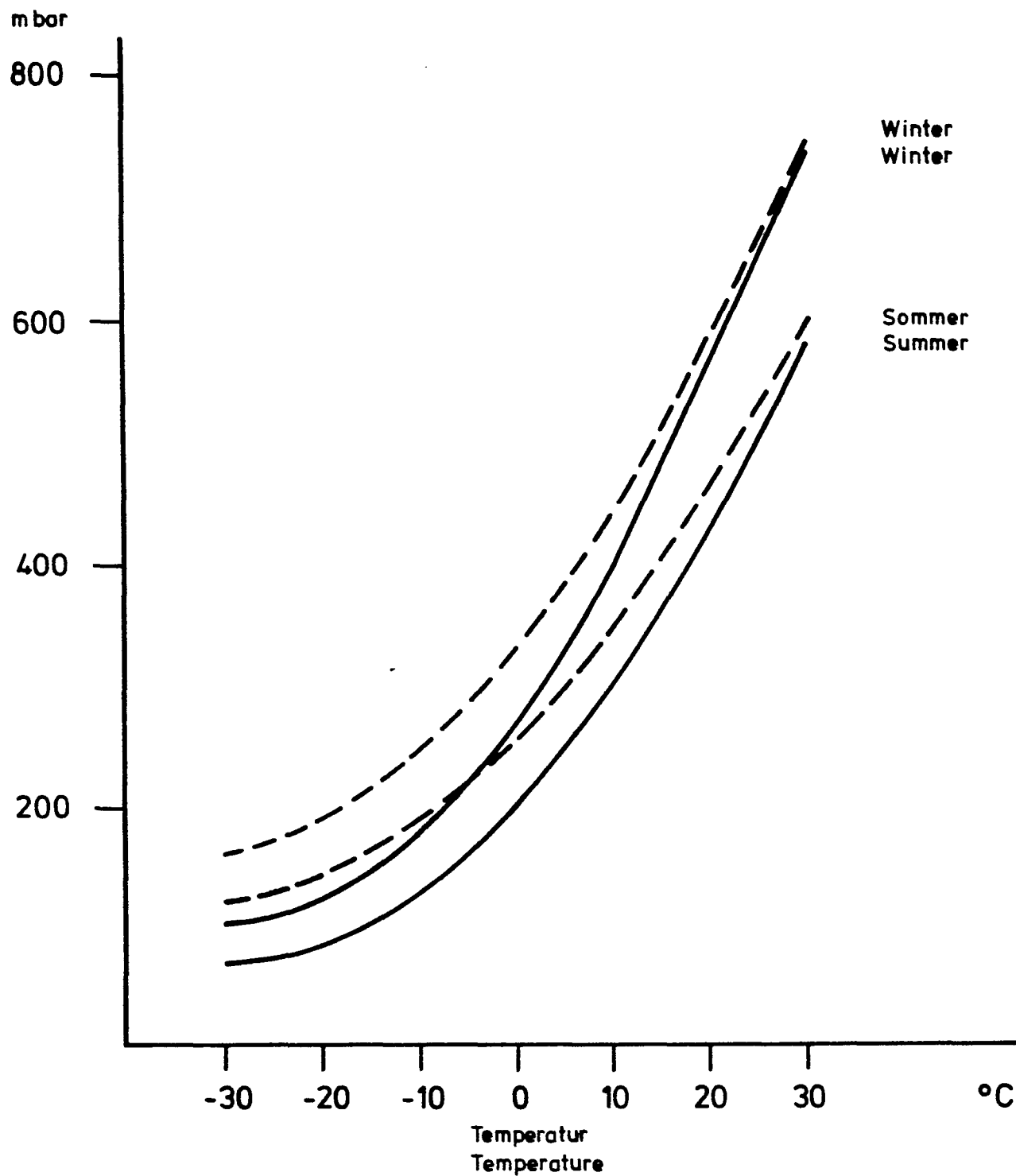
0.166096

Figur 2
Figure 2

M 100 mit C₅ - C₇ - Schnitt und C₄
als Zumischkomponenten

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

M 100 with addition of C₅ - C₇ -
fraction and C₄-fraction



- 3/10

0166096

Figur 3
Figure 3

M 100 mit OK und C₄
als Zumischkomponenten

M 100 with addition of gasoline
and C₄-fraction

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

mbar

800

600

400

200

-30

-20

-10

0

10

20

30

°C

Temperatur
Temperature

Winter
Winter

Sommer
Summer

— Reinmethanolbasis
"pure" methanol
- - - Rohmethanolbasis
"crude" methanol

- 4/10

0166096

Figur 4

Figure 4

Dampfdruck (absolut)

Vapor pressure (absolute)

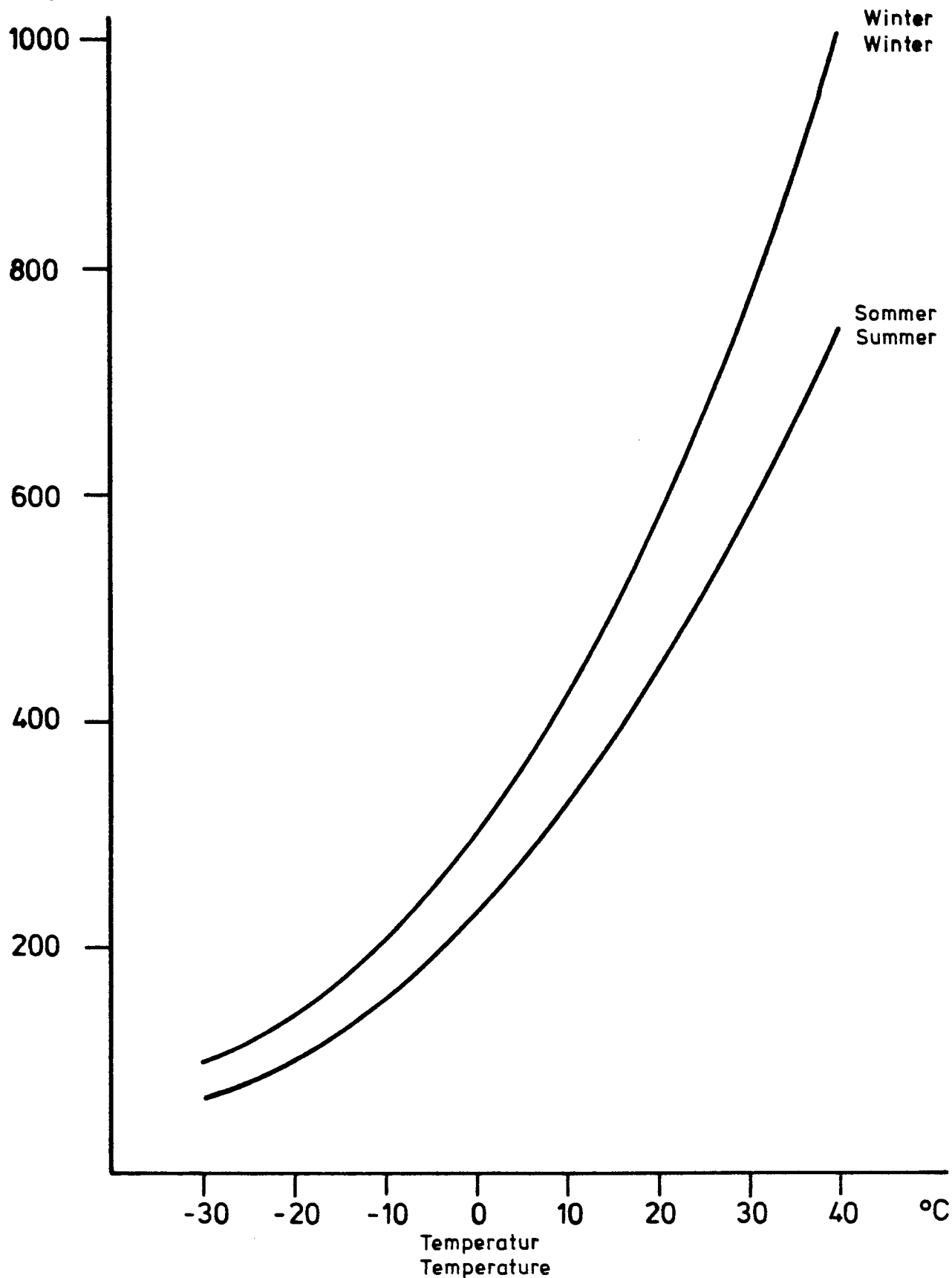
mbar

E 100 (Ethanol 95,6 % ig)

mit C₅/C₆-Schnitt und C₄ als Zumischkomponenten

E 100 (Ethanol 95,6 % ig)

with addition of C₅/C₆-fraction and C₄-fraction



- 5/10

0166096

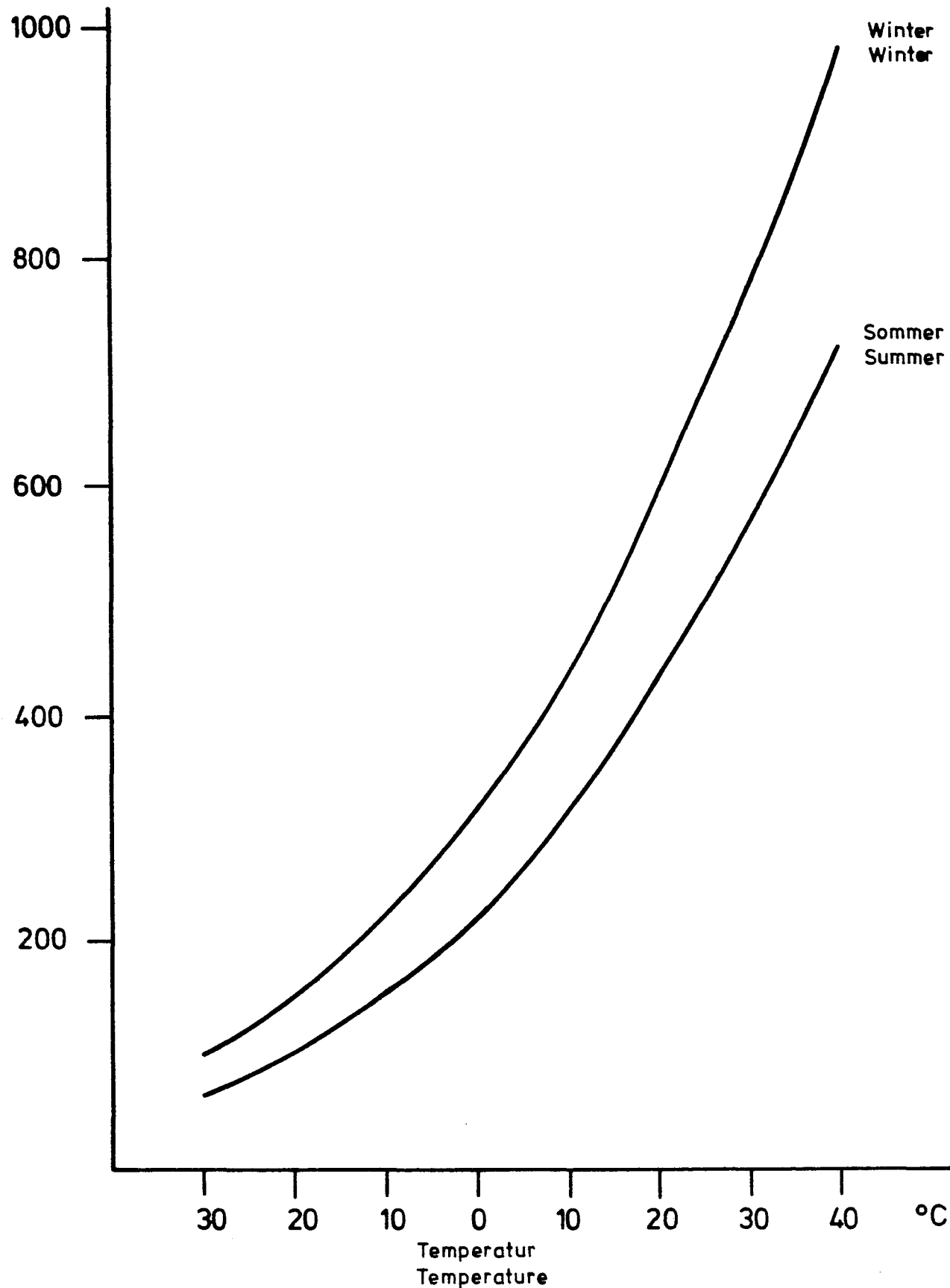
Figur 5
Figure 5

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
mit C₅-C₇-Schnitt und C₄ als Zumischkomponenten

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
with addition of C₅-C₇-fraction and C₄-fraction

mbar



- 6/10

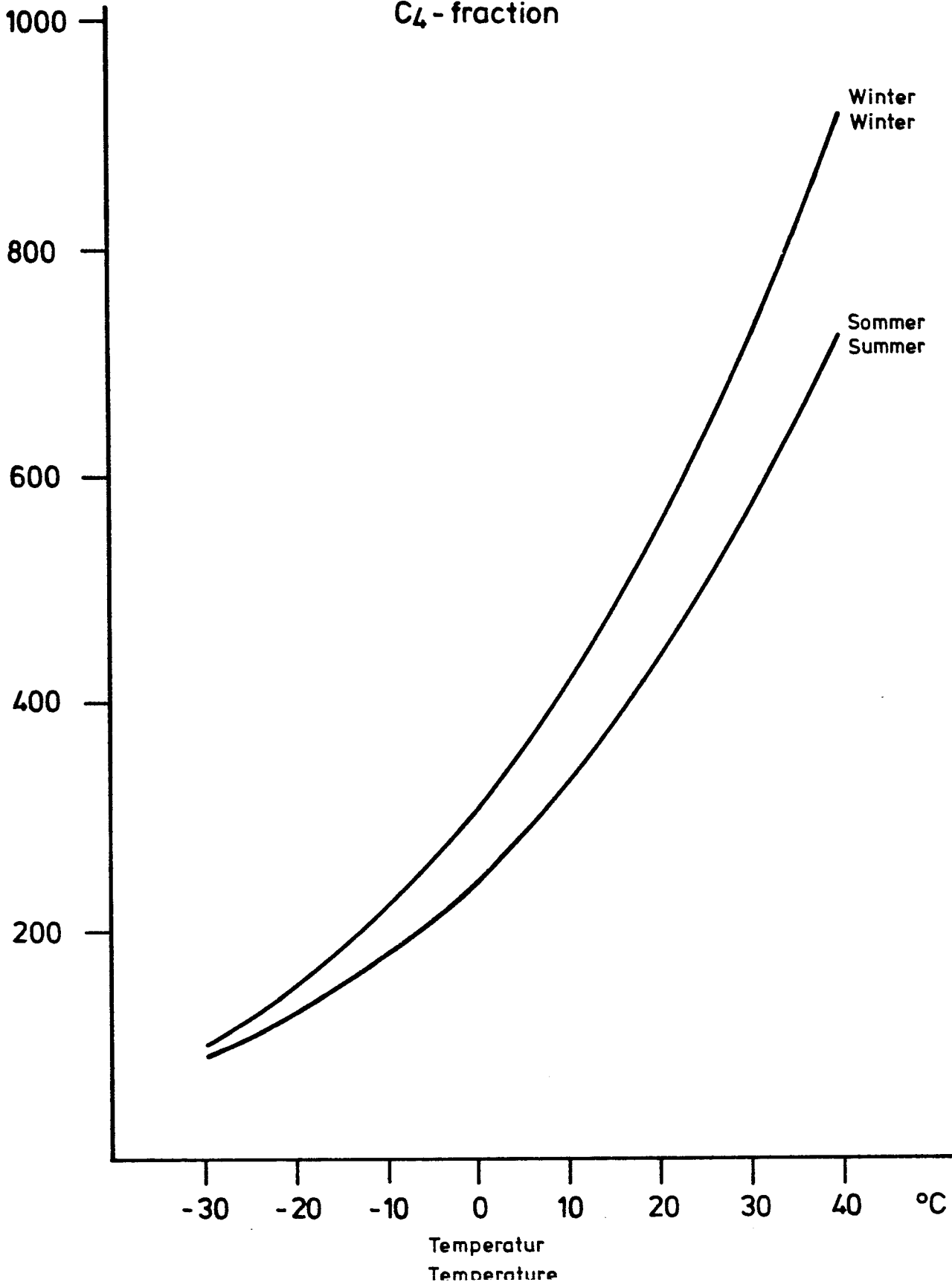
0.166096

Figur 6
Figure 6

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
mit OK und C₄ als Zumischkomponenten

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)
m bar

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
with addition of gasoline and
C₄-fraction



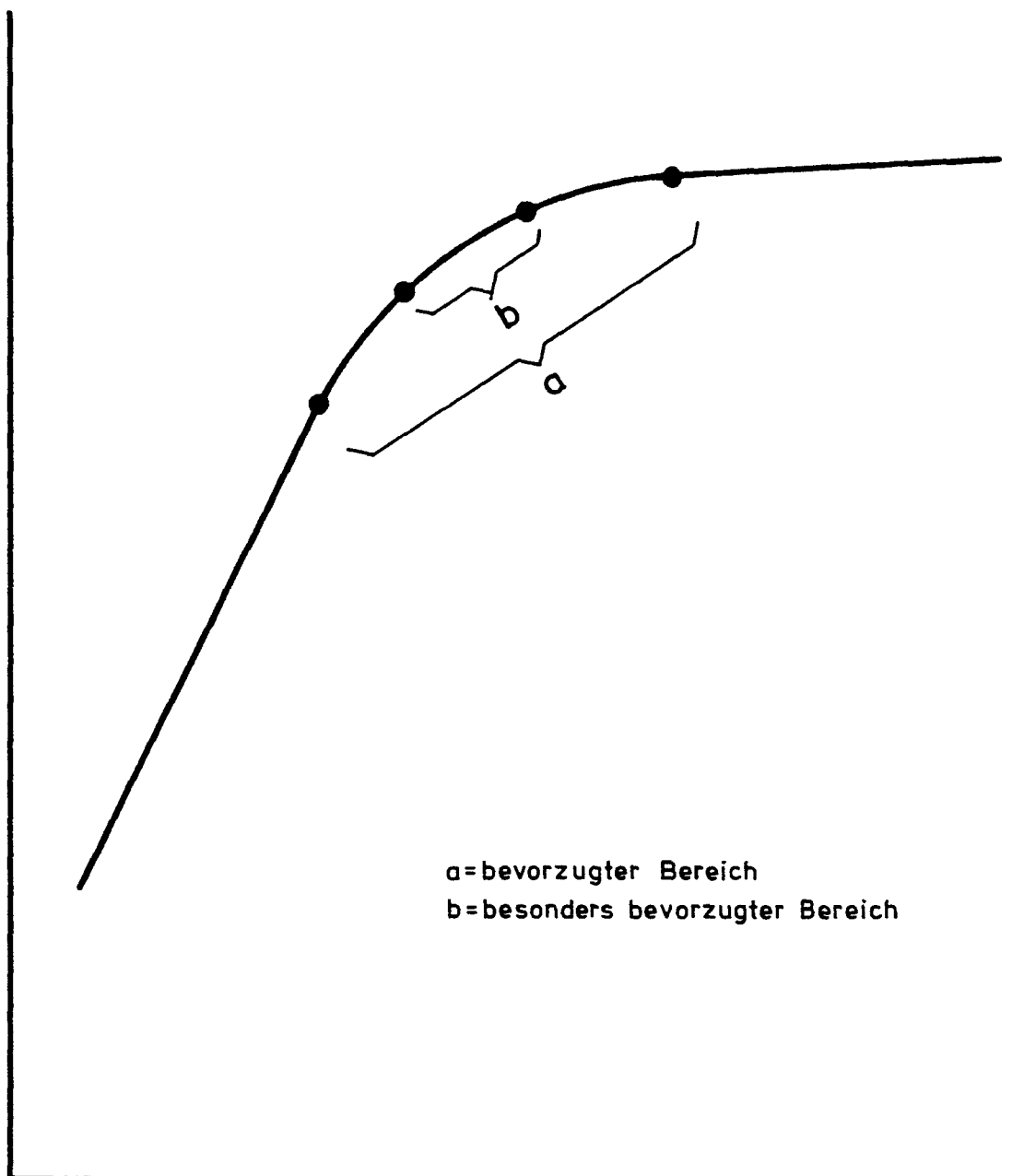
- 7/10

0166096

Figur 7
Figure 7

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

mbar



a=bevorzugter Bereich

b=besonders bevorzugter Bereich

Kohlenwasserstoff - Konzentration
Hydrocarbon concentration

- 8/10

0166096

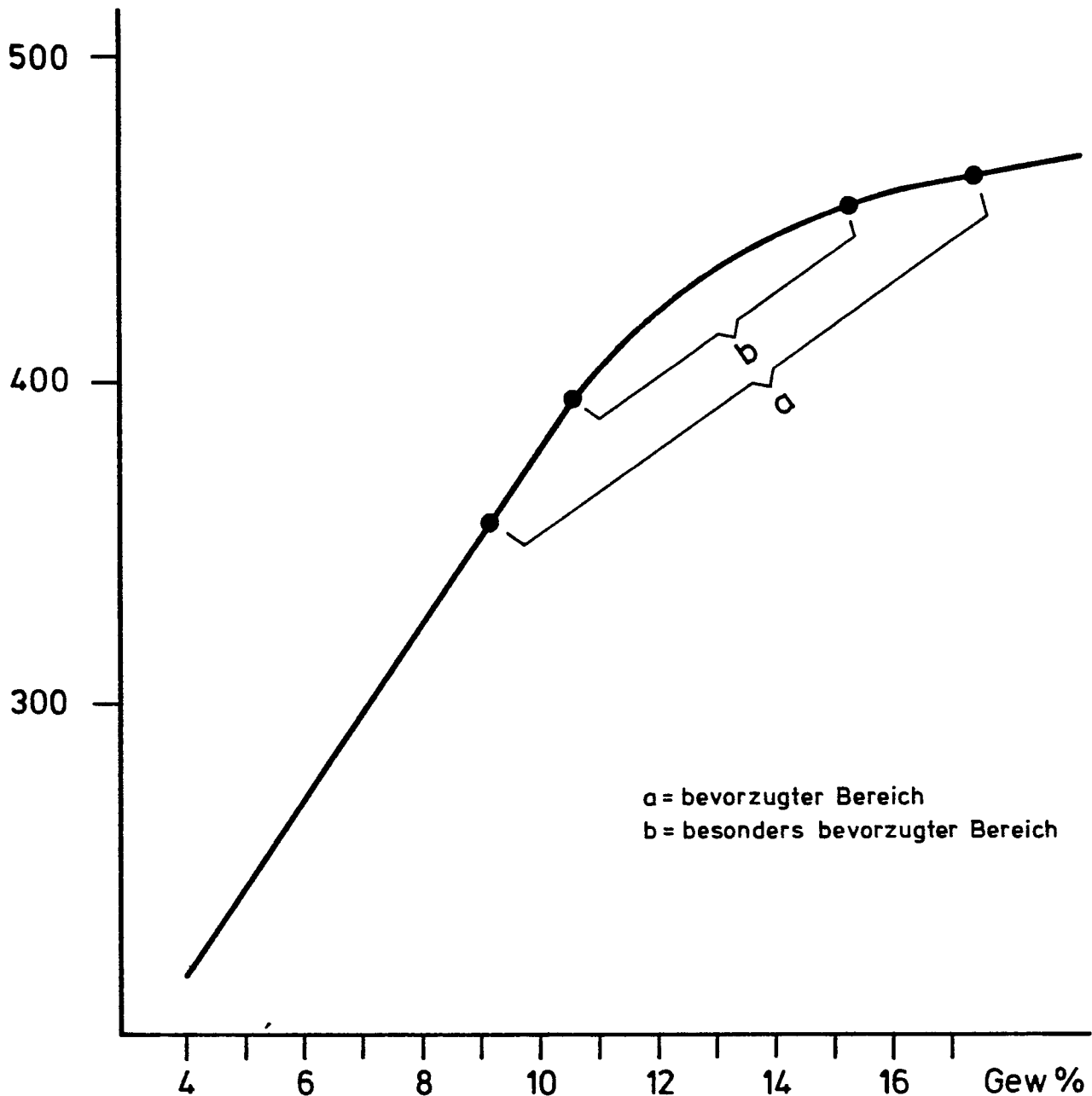
Figur 8
Figure 8

Konzentration an C₅/C₆ (1:1) in
Ethanol (95,6 %ig)

Concentration of C₅/C₆ (1:1) in
Ethanol (95,6 %ig)

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

mbar



- 9/40

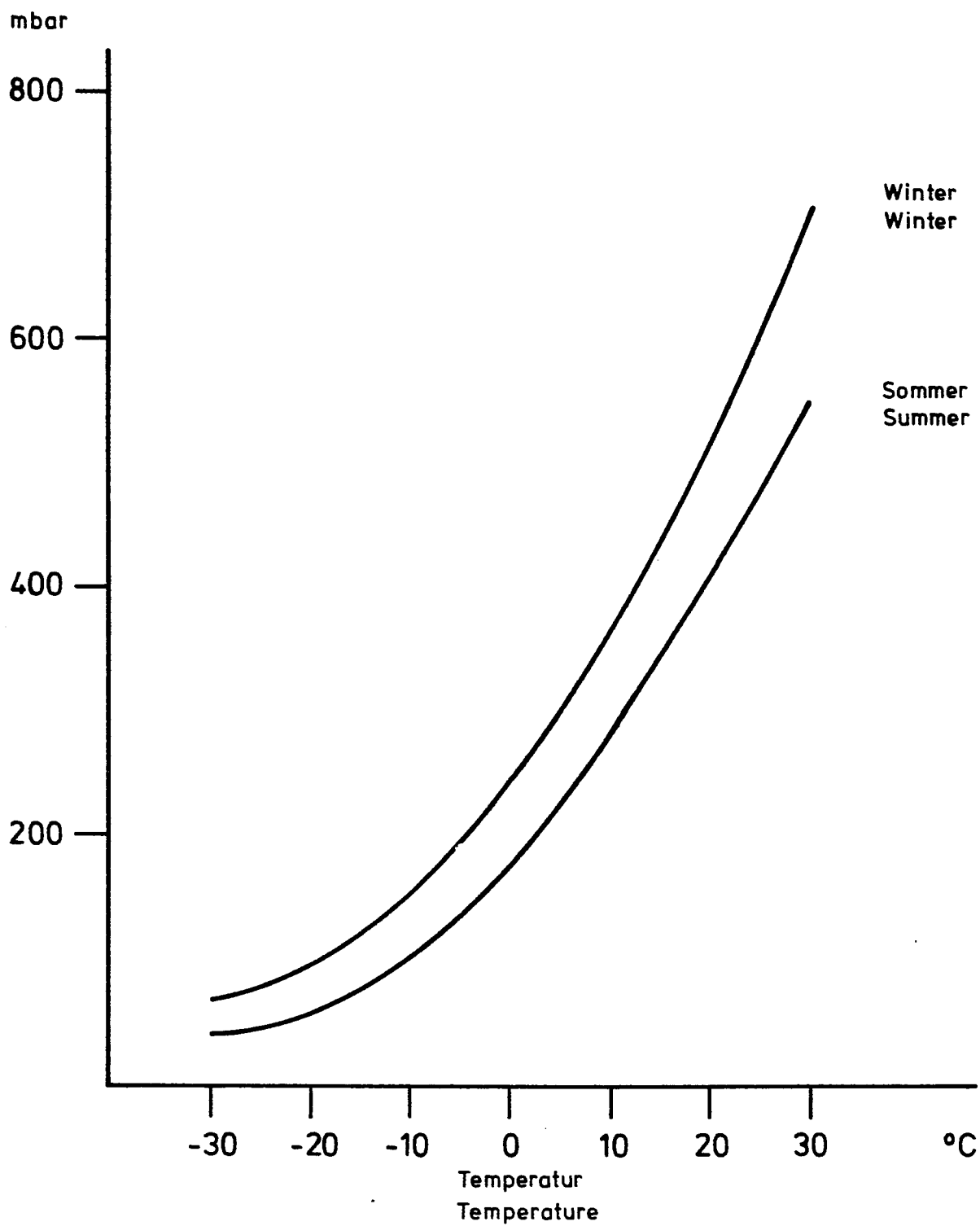
0166096

Figur 9
Figure 9

M 100 (Reinmethanol)
Isopentan-Zusatz

M 100 ("pure" methanol)
Addition of isopentane

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)



- 10/40

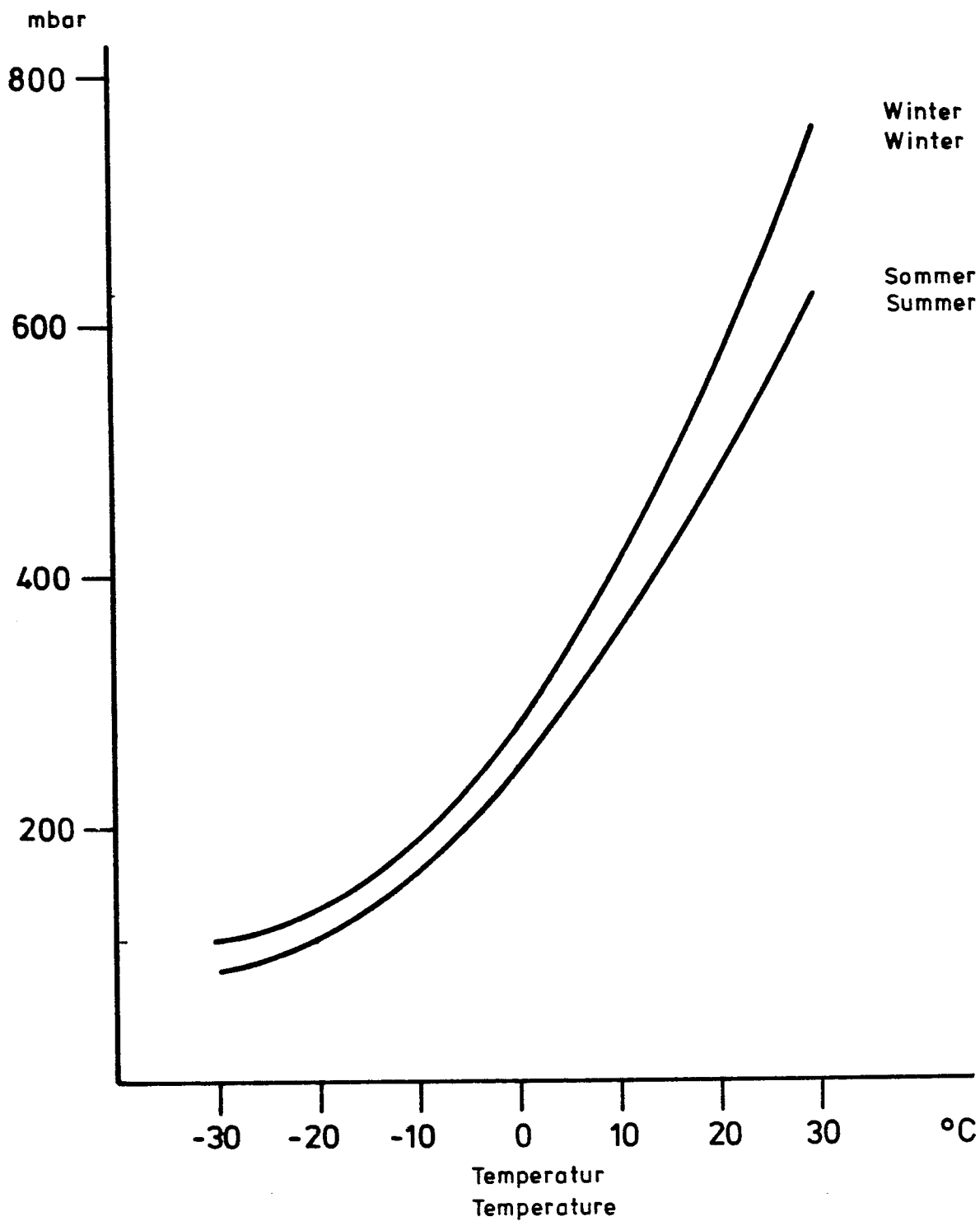
0166096

Figur 10
Figure 10

M 100 - (Rohmethanol)
Isopentan - Zusatz

M 100 ("crude" methanol)
Addition of isopentane

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0166096
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 4214

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	FR-A-2 251 614 (LINDE A.G.) * Seite 6, Tabelle 2 *	1	C 10 L 1/02
A	--- US-A-4 333 739 (NEVES) * Patentanspruch 1 *	4, 6	
D, A	--- DE-A-2 806 673 (SUZUKI) * Patentansprüche 1, 3, 4, 5 *	1, 3, 5, 6, 12	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 10 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-09-1985	Prüfer DE HERDT O.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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			