



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 191 388  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86101331.6

51 Int. Cl. 4: **C 10 L 1/02**

22 Anmeldetag: 01.02.86

30 Priorität: 08.02.85 DE 3504529

71 Anmelder: **RUHRKOHLE AKTIENGESELLSCHAFT,  
Rellinghauser Strasse 1 Postfach 10 32 62,  
D-4300 Essen 1 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.08.86  
Patentblatt 86/34

72 Erfinder: **Wessendorf, Richard, Dr., Uhlenstrasse 80,  
D-4300 Essen 15 (DE)**  
Erfinder: **Döhler, Werner, Dr., Im Giesenfeld 8,  
D-4370 Mari-Polsum (DE)**  
Erfinder: **Jankowski, Alfons, Dr., Rüttelskamp 12,  
D-4300 Essen 1 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE FR GB NL**

54 **Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Vergaserkraftstoffes für Otto-Motoren.**

57 Bei der Herstellung eines flüssigen Vergaserkraftstoffes für Otto-Motoren, bei dem eine durch Kohleverflüssigung erhaltene, kohlestämmige Naphthafraktion durch Destillation aufgeteilt wird, wird eine aufwendige Isolierung der phenolischen Verbindungen des Kohleöls dadurch vermieden, daß der phenolhaltige Strom mit Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel unter methylierenden Bedingungen, aber ohne Zusatz eines Katalysators behandelt wird.

**EP 0 191 388 A2**

PE 052  
06.02.85  
dr.li-jä

Verfahren zur Herstellung eines flüssigen  
Vergaserkraftstoffes für Otto-Motoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Vergaserkraftstoffes für Otto-Motoren der im Oberbegriff des Patentanspruches bezeichneten Art.

5

Bei der Aufarbeitung durch spaltende Hydrierung oder raffinierende Hydrierung von Steinkohle oder Braunkohle oder auch durch Hydrierung von Kohleextrakten fallen Kohleöle an, die Phenol und verschiedene Phenole, insbesondere Alkylphenole, in wechselnden Mengen enthalten. Phenol und seine alkylierten Abkömmlinge sind zwar hervorragende Antiklopfmittel für Vergaserkraftstoffe, besitzen aber starke Korrosionswirkung und sind physiologisch bedenklich, so daß sie als Oktanzahlverbesserer nicht einsetzbar sind.

10

15

20

Im allgemeinen werden Kohleöle durch eine katalytische Raffinationsstufe mit gasförmigem Wasserstoff (Refining) auf flüssige Vergaserkraftstoffe aufgearbeitet. In dieser Stufe erfolgt der Abbau der in dem Kohleöl enthaltenen Phenole zu Naphthenen sowie der

Abbau stickstoff- und schwefelhaltiger Heteroverbindungen zu entsprechenden Kohlenwasserstoffen, wobei die Heteroatome O, N sowie S zu den einfachen Wasserstoffverbindungen abgebaut werden. Dieser Abbau verläuft unter geeigneten Bedingungen ohne Schwierigkeiten. Bei der anschließenden Reformierung erfolgt unter anderem eine Rearomatisierung der Naphthene oder auch eine Aromatenbildung aus geradkettigen Paraffinen, wobei der in der Reformingstufe anfallende Wasserstoff zum Teil zur Deckung des in der Raffinationsstufe und in anderen Umwandlungsverfahren bestehenden Wasserstoffbedarfes dient. Aufgrund des hohen Phenolgehaltes der rohen Kohleöle resultieren bei der Raffination hohe Naphthengehalte, insbesondere Cyclohexan. Im Reforming-Prozeß führt dies zu hohen Benzolgehalten im kohlestämmigen Benzin, so daß ein solches Verfahren für die Herstellung von Kraftstoffen für Otto-Motoren zu unerwünscht hohen Benzolgehalten führt.

Zur Abtrennung von Phenolen, allerdings mit anderer Zielsetzung als beim erfindungsgemäßen Verfahren, wird im US-Patent 4 319 981 folgender Weg vorgeschlagen: Abtrennung einer phenolhaltigen Fraktion des Kohleöls und Umwandlung des Phenols und seiner alkylierten Abkömmlinge in ein korrespondierendes Gemisch von Methylarylethern und Wiederezusatz dieses Gemisches zu dem raffinierten und reformierten Kohlebenzin. In einer grundlegenden Arbeit von G. M. Singermann, Gulf Research and Development Co., wurde die Eignung derartig erhaltener Mischungen von

Methylarylethern als Kraftstoffzusatz und Oktanverbesserer aufgezeigt (C.A. 95: 153 300j).

5 Ein Zusatz von 5 Vol.-% dieser Methylarylethermischung bewirkt z. B. eine Erhöhung der Research Oktanzahl (ROZ) um 0,6.

10 Die Überführung des Phenolgemisches in ein Ethergemisch wird nach dem genannten US-Patent mit Dimethylsulfat durchgeführt und beinhaltet die Stufen Extraktion mit wäßrigem Natriumhydroxid, Waschen des Extraktes, Entfernen des Waschmittels, Wiederansäuern und Zusatz von Natriumchlorid, um die freien Phenole abzuscheiden, Waschen der die Phenole enthaltenden Phase, Zusatz von wäßrigem Natriumhydroxid und Dimethylsulfat zu der isolierten und gereinigten Phenolmischung, Zusatz von überschüssigem wäßrigem Natriumhydroxid zur Hydrolyse von nicht umgesetztem überschüssigen Dimethylsulfat und zur Beseitigung nicht veretherter Phenole, Abtrennen der Arylmethylether-Phase, Waschen und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch Destillation.

25 Diese Isolierung und Veretherung der erhaltenen Phenole ist langwierig und materialaufwendig.

30 Demgemäß besteht die Erfindungsaufgabe darin, bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art, die aufwendige Isolierung der phenolischen Verbindungen des Kohleöls zu vermeiden.

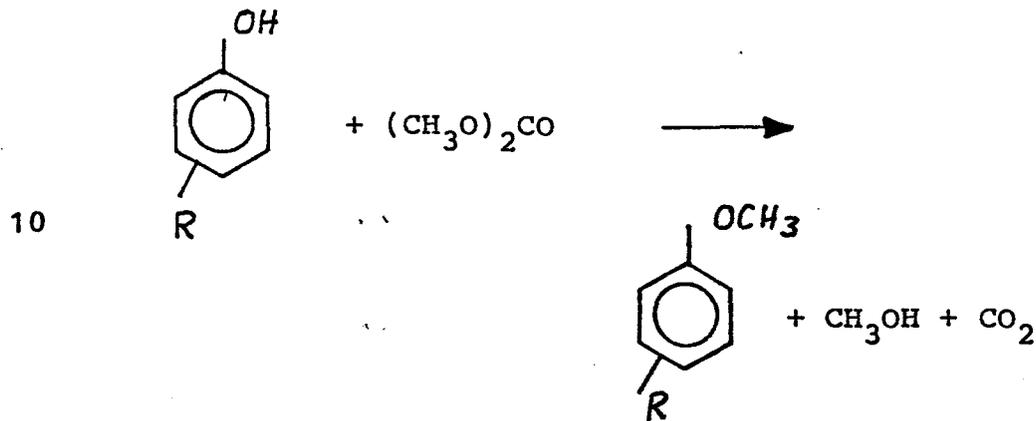
Diese Aufgabe wird mit der Erfindung gelöst. Sie besteht darin, daß man bei einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 diesen Nebenstrom mit Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel unter  
5 methylierenden Bedingungen, aber ohne Zusatz eines Katalysators, behandelt, anschließend die entstandenen Nebenprodukte Methanol und Kohlendioxid entfernt und daß man mindestens einen Teil des so erhaltenen, Anisol sowie verschiedene Methylarylether enthaltenden, Nebenstromes mit mindestens einem Teil des den  
10 genannten Weiterbehandlungsstufen unterworfenen Hauptstromes vereinigt.

Es ist auch der Zusatz von Dialkylcarbonaten, vorzugsweise Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat zu  
15 verbleiten oder unverbleiten Benzinen als Kraftstoff für Verbrennungsmaschinen vorgeschlagen worden. Durch diesen Zusatz wird eine Erhöhung der Klopf-  
festigkeit derartiger Benzine angestrebt (EP-OS  
20 0 082 688).

Es wurde gefunden, daß man mit einer einfachen, einstufigen Synthese zu den gewünschten Veretherungs-  
produkten gelangt, indem man Kohleöl oder Fraktionen  
25 des Kohleöls mit vorzugsweise Dimethylcarbonat bei Temperaturen von etwa 150 bis 180 °C umsetzt. Die Umsetzung kann im Autoklaven oder auch bei kontinuierlicher Ausgestaltung in einem in eine Gesamtanlage zur Herstellung von Otto-Kraftstoffen aus Kohleöl integrierten Reaktor durchgeführt werden.  
30

Als Reaktionsprodukt fällt ein Gemisch der verether-  
ten Phenole mit Methanol nach folgender Reaktions-  
gleichung an:

5



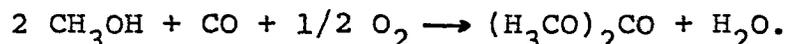
10

15

Das bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfah-  
rens als Nebenprodukt anfallende Kohlendioxid kann  
ohne Schwierigkeiten aus dem Verfahren ausgeschleust  
werden. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsge-  
misches der Umsetzung der phenolhaltigen Fraktion  
20 mit Dimethylcarbonat verläuft vorzugsweise so, daß  
in einer Vorlauffraktion bis 65 °C das ebenfalls als  
Nebenprodukt gebildete Methanol abgetrennt wird.

25

Bei dem in dem erfindungsgemäßen Verfahren einge-  
setzten Dimethylcarbonat handelt es sich um ein  
Großprodukt der chemischen Industrie, das von ver-  
schiedenen Herstellern angeboten wird. Die Synthese  
von Dimethylcarbonat erfolgt beispielsweise nach  
30 folgender Gleichung:



Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird in dem der Methylierung mit Dimethylcarbonat unterworfenen Nebenstrom das als Nebenprodukt enthaltene Methanol belassen. Der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene, Anisol sowie verschiedene Methylarylether sowie ggf. Methanol enthaltende, Nebenstrom eignet sich auch ausgezeichnet als Zumischkomponente für mineralölstämmiges Raffineriebenzin.

Die O-Methylierung von Phenol mit Dimethylcarbonat als solche ist bekannt, wobei die in der Literatur beschriebenen Reaktionen in Gegenwart von Katalysatoren wie tertiären Aminen, tertiären Phosphinen oder einem Gemisch von Natriumhydroxid und Kaliumjodid durchgeführt werden.

Überraschend wurde gefunden, daß die Umsetzung von mit Phenol und alkylierten Abkömmlingen des Phenols angereicherten Fraktionen aus Kohleöl mit Dimethylcarbonat keine zusätzlichen und bei der anschließenden Aufarbeitung wieder zu entfernenden Katalysatoren benötigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet eine beträchtliche Entlastung der Refiner- sowie Reformersstufe und führt auch zu einer erheblichen Wasserstoffesparung.

Die Umsetzung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verläuft in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Ethern, so daß man auf eine Abtrennung nicht methylierter Phenole verzichten kann, wenn das Produkt  
5 als Zumischkomponente eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert:

10 Beispiel 1

Aus dem Kohleöl einer in Bottrop als Versuchsanlage betriebenen Kohleverflüssigungsanlage wurde durch fraktionierte Destillation die zwischen 150 bis 220 °C siedende Fraktion isoliert. Die gaschromatographische Analyse auf Phenole ergab folgende Bestandteile:  
15

	Phenol	8,84 Gew.-%
	o-Kresol	3,94 Gew.-%
20	m-Kresol	2,86 Gew.-%
	p-Kresol	8,02 Gew.-%

200 g dieser Kohleölfraction wurden mit 72 g Dimethylcarbonat in einem Rührautoklav auf 160 °C erwärmt. Dabei stieg der Druck innerhalb von 4,5 Stunden auf 19 bar. Nach dem Erkalten wurde der Autoklav über eine Gasuhr entspannt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Insgesamt fielen 13,8 l Gas an (99,6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, Gasdichte bei 20 °C  
30 1,842 g/l). Die Auswaage ergab 242 g Flüssigprodukt und 25,3 g gasförmiges Produkt. Das Reaktionsprodukt

enthielt noch 1,7 Gew.-% phenolische Substanzen. Es wurde ohne weitere Aufarbeitung der reformierten Fraktion zugesetzt. Der Benzolgehalt dieses Vergaserkraftstoffes betrug 3,6 Gew.-%.

5

### Beispiel 2

Von einem Kohleöl gleicher Herkunft wie nach Beispiel 1 wurde die unterhalb einer Temperatur von 150 °C siedende Fraktion abgetrennt.

10

2.127 g der Kohleölfraction im Siedebereich von 150 bis 220 °C und 319 g Dimethylcarbonat wurden in einem Autoklav nach Stickstoffabdeckung unter Rühren auf 185 °C erwärmt. Innerhalb von 10 Stunden stieg dabei der Druck auf 40 bar an, der nach der anschließenden Abkühlung auf 25 °C auf 16 bar abfiel. Der Autoklav wurde über eine Gasuhr entspannt, wobei 91 l Gas mit 98,6 Vol.-% CO<sub>2</sub> mit einer Gasdichte (20 °C) von 1,832 g/l anfielen.

15

20

Die Auswaage an Flüssigprodukt betrug 2.311 g.

Die GC-Analyse ergab, daß

25

95,6 Gew.-% Phenol zu Anisol  
75,8 Gew.-% o-Kresol zu o-Kresylmethylether  
83,8 Gew.-% m-Kresol zu m-Kresylmethylether und  
97,0 Gew.-% p-Kresol zu p-Kresylmethylether

30

umgesetzt worden waren.

Beispiel 3

Nachfolgend sind einige Untersuchungsergebnisse von drei Fraktionen von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen veretherten Kohleölen mitgeteilt:

5

	<u>Siedelage</u>
Fraktion A	150 - 215 °C
Fraktion B	150 - 185 °C
Fraktion C	185 - 215 °C

10

In Abmischung von 10 Vol.-% der oben bezeichneten Fraktionen zu handelsüblichem, verbleitem Superkraftstoff wurden folgende Mischoktanzahlen ermittelt:

15

Angaben in Vol.-%	ROZ	MOZ	Misch-ROZ	Misch-MOZ
SVK	100,2	88,0	--	--
90 SVK / 10 A	101,4	88,3	112	91
90 SVK / 10 B	100,7	88,0	105	88
90 SVK / 10 C	101,2	88,2	110	90

20

25 Eine Abmischung von 60 Vol.-% Superkraftstoff (SVK) und 40 Vol.-% eines Pyrolyse-Gesamtbenzins ergab einen Wert der Oxidationsstabilität nach DIN 51 600 von 260 min.

30

Durch Abmischung von jeweils 10 Vol.-% der Fraktionen A bis C zu der oben bezeichneten 60 : 40-Ab-

mischung erhöhte sich die Oxidationsstabilität in allen Fällen auf einen Wert von  $> 960$  min.

In Abmischung von 10 Vol.-% Zusatz zu handelsüblichem Superkraftstoff wurden für die drei Fraktionen folgende Werte des Abdampfrückstands ermittelt (DIN 51 600 max. 5 mg/100 ml Abdampfrückstand nach DIN EN 5).

10

	ungewaschener Gum (mg/100 ml)	existenter Gum (mg/100 ml)
SVK	4; 4	4; 4
15 90 SVK / 10 A	9; 10	5; 5
90 SVK / 10 B	9; 9	5; 5
90 SVK / 10 C	11; 13	5; 5

20 Alle Fraktionen A, B, C waren weinbrandfarben, A war heller als C, B war heller als A. Die Fraktionen hatten folgende Dichten:

25

	$d_{15}$ (g/ml)
Fraktion A =	0,927
Fraktion B =	0,920
Fraktion C =	0,934

30

In 10 Vol.-%iger Abmischung mit Superkraftstoff traten bis  $-25$  °C keine Trübungen auf.

PE 052  
06.02.85  
dr.li-jä

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Vergaserkraftstoffes für Otto-Motoren, bei dem eine durch Kohleverflüssigung erhaltene, kohlestämmige Naphthafraktion durch Destillation aufgeteilt  
5 wird in einen Hauptstrom, der einem Refining- sowie einen sich anschließenden Reforming-Prozeß unterworfen wird und einen mit Phenol sowie verschiedenen Alkylphenolen angereicherten Nebenstrom und bei dem, ggf. nach weiterer Isolierung,  
10 der die angereicherten Phenole enthaltende Nebenstrom mit einem Methylierungsmittel umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß

man diesen Nebenstrom mit Dimethylcarbonat als  
15 Methylierungsmittel unter methylierenden Bedingungen, aber ohne Zusatz eines Katalysators, behandelt, anschließend die entstandenen Nebenprodukte Methanol und Kohlendioxid entfernt und daß  
20 man mindestens einen Teil des so erhaltenen, Anisol sowie verschiedene Methylarylether enthaltenden, Nebenstromes mit mindestens einem Teil des den genannten Weiterbehandlungsstufen unterworfenen Hauptstromes vereinigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem der Methylierung mit Dimethylcarbonat unterworfenen Nebenstrom das als Nebenprodukt entstandene Methanol belassen wird.