

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 661 376 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94119730.3**

51 Int. Cl.⁶: **C10L 1/02**

22 Anmeldetag: **14.12.94**

30 Priorität: **23.12.93 DE 4344222**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.07.95 Patentblatt 95/27

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

71 Anmelder: **VEBA OEL AG**
Alexander-von-Humboldt-Strasse
D-45876 Gelsenkirchen (DE)

72 Erfinder: **Gottlieb, Dr. Klaus**
Alte Strasse 59
D-58313 Herdecke (DE)
Erfinder: **Jungbluth, Dr. Hubert**
Broicherdorfstrasse 83a
D-41564 Kaarst (DE)
Erfinder: **Wessendorf, Dr. Richard**
Uhlenstrasse 80
D-45259 Essen (DE)

74 Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr. et al**
Alexander-von-Humboldt-Strasse
D-45876 Gelsenkirchen (DE)

54 **Otto-Kraftstoffe.**

57 Die Erfindung betrifft Otto-Kraftstoffe, die sauerstoffhaltige Komponenten enthalten. Zur Verbesserung der Kraftstoffeigenschaften, insbesondere der Oktanzahl, sind innere oder äußere Ester von geradkettig, gesättigten und aliphatischen Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen enthalten.

EP 0 661 376 A1

Die Erfindung betrifft neuartige Otto-Kraftstoffe sowie die Verwendung von Hydroxycarbonsäureestern als Oktanzahlverbesserer.

Aus der Fachliteratur, zum Beispiel aus Erdöl, Erdgas, Kohle, 102, Seite 469 (1986), ist bekannt, sauerstoffhaltige Kraftstoffextender einzusetzen, die zum Teil auch oktanzahlverbessernde Wirkung aufweisen. Unter diesen Substanzen finden sich auch Ester niederer Carbonsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure.

US 3 015 547 offenbart, daß die Oktanzahl von verbleitem Ottokraftstoff (Benzin) durch den Zusatz von Lactonen, beispielsweise γ -Valerolacton, erhöht werden kann. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Oktanzahlerhöhung nur in Gegenwart einer Organobleiverbindung im Benzin festzustellen ist.

Aus der DE-OS 27 11 218 ist bekannt, einen C_{10} - C_{40} Kohlenwasserstoffester einer Hydroxycarbonsäure Mitteldestillatbrennstoffen zu Verbesserung der Filtrierbarkeit zuzusetzen.

J.J. Thomas et al. berichten in Engergy Biomass Wastes 8, 1461, daß neben vielen anderen aus Biomasse herstellbaren Komponenten sich möglicherweise α -Angelicalacton als brauchbarer Extender für Kraftstoffe erweisen könnte. Bei praxisnahen Tests hat sich jedoch gezeigt, daß die Beimischung von α -Angelicalacton zu Otto-Kraftstoffen zu einer deutlichen Verringerung der Oktanzahl führt. Somit ist α -Angelicalacton als Kraftstoffkomponente eher ungeeignet.

Aufgabe der Erfindung ist es, Otto-Kraftstoffe mit gut löslichen, sauerstoffhaltigen Komponenten bereitzustellen. Darüber hinaus sollen die Eigenschaften, insbesondere die Oktanzahl der Kraftstoffe verbessert werden.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Otto-Kraftstoffe gemäß den Ansprüchen 1 oder 2.

Bei den genannten Hydroxycarbonsäuren handelt es sich um Mono-Hydroxycarbonsäuren, die keine weiteren funktionellen Gruppen aufweisen. Die Hydroxy-Gruppe kann von jedem beliebigen C-Atom, außer dem der Carboxyl-Gruppe getragen werden. Bei den inneren Estern, die auch Lactone genannt werden, ist es bevorzugt, wenn die die beiden funktionalen Gruppen tragenden C-Atome durch mindestens eine CH_2 -Gruppe getrennt sind. α -Lactone sind schwierig herzustellen und wenig stabil. Sie sind deshalb weniger geeignet. Besonders bevorzugt sind Ester von Hydroxycarbonsäuren, bei denen sich die Hydroxy-Gruppe in γ -Stellung zur Carboxyl-Gruppe befindet. Bei den Lactonen sind entsprechend solche mit einem Fünfring bevorzugt. Bei solchen Estern wurde ein besonders hoher, die Oktanzahl steigender Effekt festgestellt. Bevorzugt weisen die Hydroxycarbonsäuren 4 bis 6 C-Atome auf.

Bei den Lactonen werden sehr gute Ergebnisse mit hohen Oktanzahlen bei den erfindungsgemäß bevorzugten Verbindungen γ -Valerolacton und γ -Butyrolacton erhalten. γ -Valerolacton läßt sich beispielsweise relativ einfach durch selektive Hydrierung von α -Angelicalacton oder Pseudo-Lävulinsäure, dem Tautomer der Lävulinsäure, herstellen. Letztere kann relativ einfach aus Mono- und/oder Polysaccharide enthaltenden Materialien hergestellt werden.

Bei den äußeren Estern der Hydroxycarbonsäuren zeigen auch die Ester der Milchsäure (Lactate) eine gute, die Oktanzahl steigernde Wirkung. Sie sind deshalb bevorzugt, weil die zugrunde liegende Milchsäure relativ einfach in größeren Mengen durch Fermentation von Glukose oder Milchprodukten zur Verfügung gestellt werden kann.

Die dem Alkoholrest der Hydroxycarbonsäureester zugrunde liegenden Alkohole weisen bevorzugt 1 bis 10 insbesondere 1 bis 4 C-Atome auf. Wenn es auch prinzipiell keine anderen Beschränkungen bezüglich der Alkohole gibt, so sind doch aliphatische Alkohole bevorzugt. Diese können sowohl cyclisch als auch geradkettig oder verzweigt sein. Bevorzugt sind geradkettige Alkohole. Darüber hinaus kann der Alkoholrest prinzipiell auch weitere, im Kraftstoffgemisch nicht reaktive Substituenten tragen. So liefern beispielsweise aromatische Substituenten bei der Verwendung in Ottokraftstoffen einen eigenen Beitrag zur Erhöhung der Oktanzahl.

Eine bevorzugte Art von Alkoholen sind Etheralkohole, die wenigstens eine Sauerstoff(ether)-Brücke aufweisen. Unter diesen sind die Oligoalkoxyetheralkohole, also solche mit wiederkehrenden Alkoxyethereinheiten bevorzugt, insbesondere wenn deren Anzahl 2 bis 5 beträgt und sie 2 bis 5 C-Atome aufweisen. Besonders geeignet sind Oligoethoxyetheralkohole.

Bei mehrwertigen Alkoholen können mehrere OH-Gruppen mit Hydroxycarbonsäuren zu den entsprechenden Estern reagieren. Geeignete mehrwertige Alkohole sind z. B. Glykol oder Glycerin.

Vorzugsweise sind die zur Veresterung eingesetzten Alkohole einwertig, so daß nach erfolgter Veresterung keine weiteren freien OH-Gruppen vorhanden sind. Alkohole mit terminaler OH-Gruppe, also primäre Alkohole, sind besonders geeignet. Aber auch sekundäre und tertiäre Alkohole liefern gute Ergebnisse.

Überraschenderweise lassen sich die Ester über weite Mischungsbereiche in Kraftstoffen einsetzen. So können sie z. B. bis zu 90 VA % solcher Kraftstoffe ausmachen. Sie sind nahezu in jedem Verhältnis mit herkömmlichen Otto-Kraftstoffen mischbar bzw. löslich.

Vorzugsweise werden Ester verwendet, bei denen die zugrunde liegende Hydroxycarbonsäure nativen Ursprungs ist oder einfach aus sogenannten nachwachsenden Rohstoffen, z. B. Saccharide enthaltenden Materialien, hergestellt werden kann.

Herkömmliche Kraftstoffe auf organischer Basis können unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Dies ist dem Fachmann aus der einschlägigen Literatur bekannt, z. B. aus K. Owen, Handbook of Automotive Fuels, publ. 1990 by Soc. Autom. Eng. Meist enthalten die Kraftstoffe eine Kohlenwasserstoffe enthaltende Grundkomponente. Diese kann z. B. jedes bei der Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen, wie Erdöl, anfallende Gemisch mit geeignetem Siedeverhalten sein. Die Kraftstoffzusammensetzung ist üblicherweise auch z. B. von der Produktionsstruktur der jeweiligen Raffinerie abhängig. Marktübliche Ottokraftstoffe haben jedoch die Anforderungen der DIN 51607 zu erfüllen. Der Anteil der Hauptkomponenten des Kraftstoffs kann in weiten Bereichen variieren. In der folgenden Tabelle sind beispielhaft typische Ottokraftstoffzusammensetzungen mit typischen Variationsbreiten ihrer Hauptkomponenten dargestellt.

Komponente	Normal (NK)	Super (SK)	Super Plus (SKP)
C9 + -Aromaten	5 - 25 %	10 - 35 %	15 - 30 %
Aromaten aus Raffinat	10 - 25 %	0 - 25 %	10 - 55 %
Toluol	0 - 20 %	0 - 20 %	0 - 20 %
FCC-Benzin schwer	0 - 10 %	0 - 30 %	
HC-Benzin leicht	0 - 30 %	0 - 15 %	
Pyrolyse-Benzin leicht	0 - 15 %	0 - 15 %	
Pyrolyse-Benzin schwer	0 - 15 %	0 - 15 %	
Reformat	0 - 5 %	0 - 15 %	0 - 30 %
Oxygenate (z. B. TBA, MeOH, MTBE)	0 - 5 %	0 - 15 %	5 - 15 %
Butan	0 - 15 %	0 - 10 %	0 - 10 %
i-Pentane	0 - 15 %	5 - 20 %	5 - 30 %
FCC: fluid catalytic cracker; HC: hydrocracker; TBA: tert. Butylalkohol; MeOH: Methanol; MTBE: Methyl-tert.-butylether			

Die vorstehend beschriebenen Kraftstoffe können die Basis für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe bilden, denen die Ester zugesetzt werden. Zumindest teilweise können die Ester die sonst üblicherweise enthaltenen Oxygenate ersetzen. Vorzugsweise sind die Ester zu 1 bis 90 % im Kraftstoff enthalten. Ein bevorzugter Gehalt liegt zwischen 1 und 50 %, insbesondere zwischen 1 und 20 VA%. Alle vorstehenden Prozentangaben beziehen sich auf Volumenanteile (VA).

Vorteilhafterweise können auch Mischungen von inneren und äußeren Estern eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis kann beliebig sein. Auch können vorteilhafterweise Alkohole vorzugsweise Methanol enthalten sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn diese Alkohole identisch sind mit denen, die den Alkoholkomponenten der äußeren Ester zugrunde liegen. Nach erfolgter Veresterung braucht also vorteilhafterweise keine Trennung von Lactonen, Estern und Alkoholen zu erfolgen, sondern diese Komponenten können als Gemisch mit gutem Ergebnis eingesetzt werden.

Desweiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der beschriebenen inneren und äußeren Ester von Hydroxycarbonsäuren als Oktanzahlverbesserer in Otto-Kraftstoffen.

Beispiele

Die mit ausgewählten Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Otto-Kraftstoffe gemessenen Werte der Research-Oktanzahl (ROZ) und der Motor-Oktanzahl (MOZ) sowie die zugehörigen Blendwerte der jeweiligen Ester sind in der nachstehenden Tabelle als Beispiele 1 bis 7 zusammengefaßt. Als Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden Kraftstoffe mit der aus dem Stand der Technik bekannten Komponente α -Angelicalacton aufgeführt.

Beispiel	Kraftstoffgemische	Meßwerte		Blendwerte	
		ROZ	MOZ	ROZ	MOZ
	SK 1	98,0	85,3		
	SK 2	97,3	85,8		
1	SK 1 + 10 % γ -Valerolacton	99,1	86,3	109	92
2	SK 1 + 20 % γ -Valerolacton	99,8	86,8	108	93
3	SK 2 + 10 % γ -Butyrolacton	98,5	86,2	109	90
4	SK 2 + 10 % β -Butyrolacton	97,6	85,7	101	85
5	SK 2 + 10 % ϵ -Caprolacton	97,2	85,6	96	86
6	SK 2 + 10 % Methyllactat	98,2	86,5	107	98
7	SK 2 + 10 % Ethyllactat	97,8	86,5	102	98
Vergleichsbeispiele					
1	SK 1 + 10 % α -Angelicalacton	96,9	84,3	87	75
2	SK 1 + 20 % α -Angelicalacton	96,5	83,9	91	78

Die Verhältnis- und %-Angaben beziehen sich auf Volumenanteile (VA).

Die Kraftstoffe SK 1 und SK 2 (sog. Eurosuper) erfüllen jeweils die DIN 51 607 und sind marktübliche, unverbleite Ottokraftstoffe.

Die Werte der Research-Oktananzahl (ROZ) und der Motor-Oktananzahl (MOZ) wurden bestimmt nach DIN 51 756 T1 - T4 und T6.

Anhand der Blendwerte ist unschwer zu erkennen, daß bei den erfindungsgemäßen Beispielen die Ester eine oktanzahlverbessernde Wirkung aufweisen, die teilweise mit bekannten Oktanzahlverbesserern vergleichbar ist oder diese z. T. übertrifft. Dagegen zeigt α -Angelicalacton eine deutliche Absenkung der Oktanzahlen.

Valerolacton (VL) und Methyllactat (ML) als Oktanzahlverbesserer in Ottokraftstoffen

SK 3 [V.A.-%]	VL [V.A.-%]	ROZ	MOZ	Blend-ROZ	Blend-MOZ
100	0	97,0	85,3		
90	10	98,2	86,3	109	95
80	20	99,3	87,5	109	96
60	40	101,8	89,3	109	95
40	60	105,0	91,4	110	95
10	90	113,1	95,1	115	96
SK 4 [V.A.-%]					
100	0	95,7	87,7		
90	10	97,1	88,6	110	97

SK 3 [V.A.-%]	ML [V.A.-%]	ROZ	MOZ	Blend-ROZ	Blend-MOZ
100	0	97,0	85,4		
90	10	98,2	86,6	109	97
80	20	99,4	88,1	109	99
60	40	102,5	91,6	111	101
40	60	106,0	96,4	112	104
10	90	115,6	105,3	118	108
SK 4 [V.A.-%]					
100	0	95,7	87,7		
90	10	97,1	89,2	110	103

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich, daß jeweils mit steigendem Gehalt von Valerolacton und Methyllactat ein Anstieg der Blendwerte für ROZ und MOZ verbunden ist und daß Mischungen mit bis zu 90 V.A.-% Ester-Anteil möglich sind.

Die Ergebnisse zeigen desweiteren, daß auch bei aromatenarmen Kraftstoffen eine Oktanzahlverbesserung mit Hydroxycarbonsäureestern bewirkt wird. SK 3 ist ein marktüblicher, unverbleiter Superkraftstoff nach DIN und entspricht mit einem Aromatenanteil von 49 V.A.-% in etwa dem marktüblichem Durchschnitt von 50 V.A.-%. SK 4 ist ein extrem aromatenarmer, unverbleiter Superkraftstoff nach DIN mit einem Aromatengehalt von 23 V.A.-%. Der Aromatengehalt wurde mittels Fluoreszenz-Indikator-Analyse nach ASTM ermittelt.

Patentansprüche

1. Otto-Kraftstoffe enthaltend äußere Ester von Hydroxycarbonsäuren, die 3 bis 6 C-Atome aufweisen, geradkettig, gesättigt und aliphatisch sind.
2. Bleifreie Otto-Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußeren Ester der Hydroxycarbonsäuren zumindest teilweise durch innere Ester der Hydroxycarbonsäuren ersetzt sind.
3. Otto-Kraftstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ester von γ -Hydroxycarbonsäuren enthalten sind.
4. Otto-Kraftstoffe nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester zu 1 bis 90 VA-%, vorzugsweise 1 bis 50 VA-%, insbesondere 1 bis 20 VA-% enthalten sind.
5. Otto-Kraftstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Alkoholrest der äußeren Ester zugrunde liegenden Alkohole 1 bis 10 C-Atome, bevorzugt 1 bis 4 C-Atome aufweisen und vorzugsweise aliphatisch sind.
6. Otto-Kraftstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Etheralkohole, insbesondere Oligoalkoxyetheralkohole, vorzugsweise Oligoethoxyetheralkohole sind.
7. Otto-Kraftstoffe nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole eine - vorzugsweise terminale - OH-Gruppe aufweisen.
8. Verwendung von inneren und/oder äußeren Estern von Hydroxycarbonsäuren, letztere nicht zusammen mit bleiorganischen Verbindungen, bei denen die Hydroxycarbonsäure 3 bis 6 C-Atome enthält, geradkettig, gesättigt und aliphatisch ist und die den äußeren Estern zugrundeliegenden Alkohole 1 bis 10 C-Atome aufweisen, als Oktanzahlverbesserer in Otto-Kraftstoffen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 9730

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	FR-A-837 965 (LES USINES DE MELLE) * Ansprüche 1,2 * * Seite 1, Zeile 30 - Zeile 34 * ---	1,4,5	C10L1/02
X	EP-A-0 464 489 (BASF AG) 8.Januar 1992 * Anspruch 1 * * Seite 3, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 5 * ---	1	
D,A	US-A-3 015 547 (TEXACO) ---		
D,A	DE-A-27 11 218 (SHELL) 29.September 1977 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7.April 1995	Prüfer De Herdt, O
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 Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			