



(11) **EP 1 927 644 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.06.2008 Patentblatt 2008/23

(51) Int Cl.:
C10L 1/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07014537.0**

(22) Anmeldetag: **24.07.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(30) Priorität: **01.12.2006 EP 06024936**
12.04.2007 EP 07007547

(71) Anmelder: **Clean Energy Fuels Limited**
Glen Auldyn
Lazayre
Isle of Man IM7 2AQ (GB)

(72) Erfinder:
• **Feyertag, Dieter**
9020 Klagenfurt (AT)
• **Hyman, Richard J.**
Narn IV 12 5QH, Schottland (GB)
• **Auerbach, Paul X.C.R.M.**
London SW20 0NT (GB)
• **Ecker, Alfred, Dr.**
1180 Wien (AT)

(74) Vertreter: **Andrae, Steffen et al**
Andrae Flach Haug
Balanstrasse 55
81541 München (DE)

(54) **Flugzeugtreibstoffe auf basis synthetischer Kohlenwasserstoffe mit hohem Isoparaffinanteil und Verfahren zur Herstellung von Flugzeugtreibstoffen ausgehend von Alkoholen**

(57) Die Erfindung betrifft einen Flugzeugtreibstoff mit einem Freezing Point von -47 °C oder niedriger auf Basis synthetischer Kohlenwasserstoffe mit einem Iso-paraffin-Anteil von mehr als 75 Masse-%, sowie ein Ver-

fahren zur Herstellung eines solchen Flugzeugtreibstoffs ausgehend von insbesondere biogenen Alkoholen.

EP 1 927 644 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Flugzeugtreibstoff mit einem Freezing Point von -47 °C oder niedriger auf Basis synthetischer Kohlenwasserstoffen mit einem Isoparaffin-Anteil von mehr als 75 Masse-%, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Flugzeugtreibstoffes ausgehend von insbesondere biogenen Alkoholen.

Einleitung

[0002] Der Verkehr am Boden und in der Luft nimmt ständig zu. Da die fossilen Treibstoffe zum Betreiben von Flugzeugen und Kraftfahrzeugen überwiegend aus dem fossilen Rohstoff Erdöl erzeugt werden, nehmen in etwa proportional dazu auch die Belastung der Atmosphäre mit dem Treibhausgas Kohlendioxid (CO₂) und die Importabhängigkeit der Produktion und der funktionierenden Infrastruktur von Industriestaaten ohne eigene ausreichende Rohölvorkommen zu. Als eine erste Gegenmaßnahme schreibt die EU inzwischen vor, den bekannten konventionellen Kraftstoffen Treibstoffe aus erneuerbaren Ressourcen zuzusetzen. Ottokraftstoffen sollen 5% Biosprit (insbesondere Ethanol biogenen Ursprungs) und Diesellokraftstoffen 5% Biodiesel (insbesondere Fettsäuremethylester; FAME) beigemischt werden. Eine solche Beimischung zu Ottokraftstoffen und Diesellokraftstoffen ist heute mit keinen grundsätzlichen technischen Problemen mehr verbunden.

[0003] Für Flugzeugkraftstoffe wurden bisher noch keine entsprechenden geeigneten Beimischungen biogenen Ursprungs in Erwägung gezogen. Biosprit und Biodiesel dürfen Flugzeugtreibstoffen nicht zugemischt werden, weil bei ihrer Verwendung anwendungstechnische Probleme entstehen. Es wäre daher sehr wünschenswert, wenn auch für Flugzeugturbinenkraftstoffe umweltschonende Treibstoffe aus nachwachsenden und damit CO₂-neutralen Rohstoffen wenigstens als Beimischungen verwendet werden könnten, um die wachsenden Umweltbelastungen durch den zunehmenden Flugverkehr verringern und den auf diesem Gebiet besonders stark steigenden Bedarf decken zu können. Da Flugzeugtreibstoffe nicht nur eine umweltbelastende CO₂-Bilanz aufweisen, sondern auch Ruß- und Stickoxid-Emissionen verursachen, wird daran gearbeitet, derartige Treibstoffe durch Modifikation oder Beimischungen zu verbessern, insbesondere auch umweltverträglicher zu machen.

Qualitätsanforderungen an Flugzeug(turbinen)treibstoffe

[0004] Flugzeuge können von Motoren oder Turbinen oder Kombinationen daraus angetrieben werden. Motoren werden meist mit verschiedenen Sorten von Benzinkraftstoffen betrieben, die unter der Bezeichnung Avgas (Aviation Gasoline) bekannt sind. Derzeit gibt es noch wenige Kleinflugzeuge mit Diesellomotoren, weshalb für derartige Motoren noch kein spezieller Kraftstoff bereitgestellt wird, sondern konventioneller Diesellokraftstoff entsprechend EN 590 verwendet wird.

[0005] Düsenflugzeuge, Helikopter und Militärflugzeuge werden von einer Turbine angetrieben. Aus Sicherheitsgründen werden bei diesen Flugzeugtypen die im Vergleich zu Benzin höheren siedenden Kerosine mit einem höheren Flammpunkt eingesetzt. Wenn beim Einsatz der Militärflugzeuge z.B. infolge besonderer Flughöhe Treibstoffe mit besonders gutem Kälteverhalten benötigt werden, dann werden Gemische aus Kerosin und Benzin verwendet.

[0006] Bei den Turbinentreibstoffen sind die Treibstoffe mit der Bezeichnung Aviation Turbine Kerosene (Avtur) die wichtigsten, weil diese im zivilen Flugverkehr und großteils auch in Militärmaschinen eingesetzt werden.

[0007] Der für den kommerziellen Flugverkehr genormte Turbinenkraftstoff ist Jet A1. Die Qualitätsanforderungen für Jet A1 basieren auf den sehr strengen Anforderungen des British Ministry of Defence (DEF standard 91/issue 5 vom 8 Febr.2005 für Turbinentreibstoff vom Kerosin-Typ, NATO Code F-35) und der ASTM D 1655-04 für Aviation Turbine Fuels.

[0008] Aufgrund der niedrigen Temperaturen in den üblichen Flughöhen muss der Turbinenkraftstoff ein Kälteverhalten, ausgedrückt als Freezing Point, von nicht höher als -47 °C aufweisen.

[0009] Weiters darf der Kraftstoff keine Verunreinigungen enthalten. Zur Überprüfung von festen und schwerflüchtigen Verunreinigungen wird der "existent gum" bestimmt. Wesentlich wichtiger sind jedoch die Untersuchungen der Wasser- verträglichkeit und des Wasserabscheidevermögens durch die Prüfung der Wasserreaktion und des MSE (Micro Separometer Rating). Besonders bei Transport und Lagerung in feuchten Gebieten kann Wasser in das Produkt gelangen, das leicht von der Kohlenwasserstoffphase abscheidbar sein muss und keine Emulsion bilden darf. An der Grenzphase zwischen Jet A1 und Wasser kann es zu mikrobiellem Wachstum kommen, und die Kohlenwasserstoffe können mikrobiologisch abgebaut werden. Die Verunreinigungen oder emulgiertes Wasser können Filter verlegen und die Versorgung der Turbine mit Treibstoff blockieren.

[0010] Ungesättigte Verbindungen wie Olefine können die Oxidations- und thermische Stabilität verschlechtern. Die thermische Stabilität kann nach ASTM D3241 (JFTOT) oder in einem Cokertest (ASTM D1660) geprüft werden. Insbesondere bei Überschallflugzeugen spielt dieser Prüfwert eine große Rolle. Möglichkeiten zur Verbesserung der Oxidationsstabilität von Flugzeugtreibstoffen werden in der Internationalen Patentanmeldung WO 00/11117 A (Exxon) angesprochen.

[0011] Ein derzeit noch zu wenig beachteter Aspekt ist die Umweltbelastung durch den steigenden Luftverkehr.

[0012] Damit Treibstoffe auf der ganzen Welt getankt werden können, werden bisher keine besonderen Umweltanforderungen an den Treibstoff gestellt. So ist trotz der bekannten Nachteile der Erzeugung von Schwefeloxiden beispielsweise ein Schwefelgehalt von max 0,3 % zugelassen.

[0013] Die Kraftstoffe sollten ferner vollständig verbrennen, ohne dass Ruß gebildet wird. Diesbezügliche Anforderungen sind Grenzwerte für den Smoke Point oder Smoke Point und Naphthalin- und Aromatengehalt. Da aromatische Kohlenwasserstoffe eine lange Ausbrandzeit haben und am schlechtesten verbrennen, ist der Naphthalin- und Aromatengehalt begrenzt. Für die Start- und Landephase eines Flugzeugs ist jedoch kurzzeitig sehr viel Leistung erforderlich, und die benötigten Mengen Kraftstoff verbrennen bei diesen Vorgängen nicht vollständig. Erhöhte und häufig sichtbare Emissionen an Ruß und Partikulates sind die Folge. Eine Verringerung dieser Emissionen ist ein Gebot der Stunde.

[0014] Der Verbrauch an Jet Fuels auf Kerosinbasis hat bisher stark zugenommen. Kerosine werden aber auch für andere Zwecke, z.B. für die Herstellung von Winter-Dieselmotorkraftstoff und Destillattheizöl benötigt. Um den steigenden Bedarf an Kerosinen decken zu können, wurde die Spezifikation für das Kälteverhalten bei Jet A1 bereits von ursprünglich -50 °C auf derzeit -47 °C abgemildert. In den USA wurde der Freezing Point-Grenzwert sogar auf -40 °C aufgeweitet, um größere Mengen Jet Fuel (Jet A) verfügbar zu machen. Da der Siedebeginn von Kerosin wegen des Flammpunkt-grenzwertes nicht wesentlich gesenkt werden kann, konnte durch die Anhebung des Freezing Points eine etwas höhere Ausbeute an flugzeugtauglichem Kerosin aus einem Rohöl erzielt werden.

Herstellungsverfahren für Flugzeug(turbinen)treibstoffe

[0015] Was die Herstellung von Flugzeugtreibstoffen angeht, so findet sich ein umfassender schematischer Überblick über die herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Erdölprodukten in konventionellen Raffinerien z.B. auf Seite 13 der Habilitationsschrift "Verbesserung der Kaltebeständigkeit von Erdölprodukten" des Miterfinders Dr. Alfred Ecker (Wien, Juni 1994).

[0016] Es gibt zahlreiche Alternativen zu diesen konventionellen Herstellungsverfahren von Erdölprodukten, z.B. die Erzeugung von synthetischen Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas.

[0017] In Prinzip lassen sich dabei drei wesentliche aufeinanderfolgende Verfahrensschritte unterscheiden:

a) Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) kann nach verschiedenen Verfahren erzeugt werden. Wesentliche Verfahren sind Ver-gasungsverfahren, die bei festen und flüssigen Einsatzstoffen (z.B. auch Kohle, Erdölrückstände) zum Einsatz kommen. Aus Erdgas wird Synthesegas durch Reforming erzeugt.

b) Aus einem Synthesegas kann ein Kohlenwasserstoff-Gemisch unter Anwendung verschiedener Verfahren er-zeugt werden, wobei das Fischer Tropsch-Verfahren das bekannteste einschlägige Verfahren ist.

c) Gegebenenfalls, und zwar zur Beeinflussung der konkreten Zusammensetzung eines synthetisch erzeugten Kohlenwasserstoff-Gemischs für einen bestimmten End-Verwendungszweck, wird das aus Stufe b) erhaltene Ge-misch noch bei hohen Drücken und Temperaturen mit Wasserstoff behandelt (hydriert oder hydrogecrackt) und in Fraktionen (z.B. Kerosin, Gasöl) entsprechender Siedelage zerlegt (Destillation).

[0018] Beschreibungen solcher Verfahren sind in der Literatur ausgiebig vorhanden. Zum besseren Verständnis des technologischen Hintergrunds wird beispielsweise verwiesen auf die Patentanmeldung US 2004/173502, auch wenn dort keine Angaben zur Herstellung von speziell als Flugzeugtreibstoff geeigneten Produkten gemacht werden. Ein Verfahren zur Gewinnung eines Treibstoffs nach dem LTFT (Low Temperature Fischer-Tropsch)-Verfahren ist beschrie-ben im US-Patent 6 310 108, wo ebenfalls keine Angaben zu einer Eignung als Flugzeugtreibstoff gemacht werden. In der Internationalen Patentanmeldung WO2004/090078 aus Südafrika wird vorgeschlagen, ein Gemisch aus schwefel- und aromatenarmem Kerosin und synthetisch erzeugtem Kerosin als Jet A1 zu verwenden. Das synthetische Kerosin soll durch Fraktionierung der aus fossilen Rohstoffen erzeugten Treibstoffqualität Sasol Slurry Phase Distillate™ bzw. Sasol SPD™ hergestellt werden, die nach dem o.g. LTFT-Verfahren erhalten wird.

[0019] Um in der Praxis erfolgreich einsetzbar zu sein, müssen die synthetischen Treibstoffe nach Verfahren hergestellt werden, die gewährleisten, dass alle Anforderungen an Flugzeugtreibstoffe, speziell auch die in Sachen Kältebestän-digkeit, eingehalten werden. Es ist eine wesentliche Erkenntnis der vorliegenden Erfindung, dass das Verhältnis von Isoparaffinen zu Normalparaffinen im synthetischen Kohlenwasserstoff-Treibstoff über einem Wert von 3 liegen muss, um den angeforderten Freezing Point von < -47 °C zu erreichen.

[0020] Die Isoparaffine sind die optimalen Bestandteile des Kohlenwasserstoff-Gemisches, weil sie ein besseres Kälteverhalten bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül aufweisen und wesentlich schneller und vollstän-diger als Aromaten verbrennen, wodurch weniger unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Ruß und Partikulates emittiert werden. Isoparaffine besitzen außerdem niedrigere Zündtemperaturen und höhere Cetanzahlen als Aromaten, was für

den Start und den Einsatz in Turbinen und insbesondere auch in Dieselmotoren von Bedeutung ist.

[0021] Da in der o.g. WO 2004/090078 ausgeführt wird, dass die Bandbreite für das Verhältnis zwischen Iso- und Normalparaffinen für die dort beschriebenen synthetischen Kohlenwasserstoff-Treibstoffe im Bereich zwischen 0,5 und 3 liegen soll, wird deutlich, dass man dort die Wichtigkeit der höheren Isoparaffinanteile nicht erkannt hat, da bei dem

in der WO 2004/090078 offenbarten Verhältnis die Anforderungen in Sachen Kältebeständigkeit (= Freezing Point < -47 °C) für Jet A-1 Flugzeugturbinen-Treibstoffe nicht erfüllt werden können.

[0022] Wie oben erwähnt, kann aus einem Synthesegas ein Kohlenwasserstoff-Gemisch auf verschiedene Weise erzeugt werden, wobei das Fischer-Tropsch-Verfahren das bekannteste einschlägige Verfahren ist. Es besteht aber beispielsweise auch die Möglichkeit, aus dem Synthesegas zunächst Methanol herzustellen und dieses dann über die

Verfahrensstufe der Erzeugung olefinischer Zwischenprodukte in ein Kohlenwasserstoff-Gemisch zu überführen.

[0023] Auf dieser Grundlage haben die Erfinder ein Verfahren zur Erzeugung von Flugzeugtreibstoffen ausgehend von Alkoholen entwickelt, welches durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet wird:

1) In einem ersten Schritt werden, z.B. aus Biomasse durch Fermentation mit geeigneten Enzymen (siehe auch CA 121 3233 oder GB 209 78 171, die die Herstellung von Isopropanol beschreiben), oder gegebenenfalls durch Umwandlung von Biogas in Synthesegas und dessen katalytische Weiterverarbeitung, C1-C5 Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol) erzeugt, die ein erstes Zwischenprodukt darstellen.

2) Diese Alkohole werden in einem zweiten Verfahrensschritt, einzeln oder im Gemisch, zu Olefinen dehydratisiert. Über modifizierte Zirkonoxide als Katalysator zur Dehydratisierung wird z.B. in EP 1 231 194 berichtet. Im Patent US 4 260 845 werden aktivierte Zinkaluminat als Katalysator verwendet.

Für die erfindungsgemäße zweite Verfahrensstufe werden vorzugsweise feste Katalysatoren auf Basis Aluminiumoxid oder kombinierten Oxiden (Al, Zr) verwendet. Im Patent US 4 698 452 wird ein Verfahren mit einem Zeolith-Katalysator beschrieben: Die Publikation "Process for manufacturing olefins" von Clarence D. Chang und William H. Lang macht auf den Seiten 8 bis 15 genaue Angaben bezüglich des Umwandlungsverhältnisses von Methanol (und Ethanol) in ungeradzahlige Olefine (z.B. Propylen) in Abhängigkeit von den jeweiligen Verfahrensbedingungen (Druck-, Temperatur-, Katalysator-Variationen) bei einem solchen Verfahren.

Bei diesem Verfahren, bei dem u.a. Methanol an einem Zeolith-Katalysator (SAPO-34) in C2 bis C5-Olefine umgewandelt wird, ist es dabei wichtig, dass so viel Methanol im Alkoholgemisch vorhanden ist, dass nach der Dehydratisierung mindestens 50 Masse-% ungeradzahlige Olefine (z.B. Propylen) und Isoolefine im Olefingemisch erhalten werden.

3) Die erzeugten Olefine werden dann nach an sich bekannten Verfahren (z.B. US 4 417 088, US 4 827 064, US 4 828 073 und US 4 990 709) polymerisiert bzw. oligomerisiert. Hierbei gewährleistet der oben erwähnte Anteil von mindestens 50 Masse-% an ungeradzahligem Olefinen und Isoolefinen im Olefingemisch, dass im resultierenden Kohlenwasserstoffgemisch ein ausreichender Anteil an Isoparaffinen (mehr als 75 %) erhalten wird.

4) Dieses Kohlenwasserstoffgemisch wird zwecks Absättigung restlicher Doppelbindungen und Entfernung störender Verbindungen (z.B. Aromaten) hydriert und anschliessend durch Destillation aufgetrennt, wobei die Fraktion mit einem Siedebeginn 160 °C und einem Siedende von maximal 300 °C als Flugzeugturbinentreibstoff aus der Fraktionierkolonne abgenommen wird.

[0024] Ziel der Erfindung sind somit Treibstoffe, bei deren Verwendung einerseits die Umwelt weniger belastet wird, andererseits die bestehenden strengen Vorgaben und Qualitätsanforderungen an Flugzeugtreibstoffe eingehalten werden können.

[0025] Dieses Ziel wird durch Treibstoffe gemäß den Ansprüchen 1 und 2, 5, 7 bis 9 und 12, Verfahren zur Herstellung derartiger Treibstoffe gemäß den Ansprüchen 4 und 11 und Verwendungen von derartigen Treibstoffen bzw. von nach den beanspruchten Verfahren 4 und 11 erhältlichen Treibstoffen gemäß den Ansprüchen 3, 6, 10 und 13 erreicht.

Biogene Flugzeug(turbinen)treibstoffe

[0026] Um die Umweltbilanz von Flugzeugtreibstoffen verbessern zu können, kann man nicht auf Produkte aus fossilen Quellen zurück greifen, sondern muss Produkte aus erneuerbaren Rohstoffen, insbesondere aus Biomasse, verwenden. Dies ist wichtig, weil bei Einsatz von Biomasse Produkte gewonnen werden, die im Gegensatz zu Produkten aus Kohle, Erdölprodukten, Erdgas oder anderen fossilen Ressourcen deshalb CO₂-neutral sind, weil das bei ihrer Verbrennung letztlich aus Biomasse entstandene Treibhausgas wieder von der Biosphäre zur neuerlichen Biomasseerzeugung verbraucht werden kann.

[0027] Biodiesel oder Biosprit kommen als solche Produkte jedoch nicht in Frage, da derartige Produkte aus nach-

wachsenden Rohstoffen nicht in der erforderlichen Menge zur Verfügung stehen und mit konventionellen Flugturbinen-treibstoffen wegen technischer Nachteile nicht vermischt werden dürfen.

[0028] Die Zumischung von Pflanzenölen oder davon abgeleiteten Derivaten (z.B. FAME) ist z.B. aus dem Grund nicht möglich, weil dadurch Kälteverhalten, Wasseraufnahmevermögen - mit allen Konsequenzen daraus - Existenz Gum und Stabilität nachteilig beeinflusst würden.

[0029] Die Erfinder kamen daher zu der Überzeugung, dass nur synthetische Treibstoffe aus erneuerbarer Biomasse in Frage kommen, sogenannte biogene Treibstoffe aus biosphärischem Kohlenstoff.

[0030] Im Gegensatz zu synthetischen Treibstoffen aus fossilen Ausgangsprodukten auf Erdöl-, Erdgas- oder Kohle-basis, deren ursprünglich durch biologische Prozesse gebundener Kohlenstoffanteil nicht mehr die ursprüngliche Iso-topenverteilung eines atmosphärischen Kohlenstoffs aufweist, enthalten synthetische Treibstoffe aus "junger" Biomasse das Kohlenstoffisotop ^{14}C weitgehend in den natürlichen Mengen. Die Anwesenheit von ^{14}C -Kohlenstoff, gemessen nach an sich bekannten Techniken, kann daher als bestimmbarer Parameter dienen, um die Verwendung von synthe-tischen Treibstoffen aus Biomasse zu erkennen und zu kontrollieren.

[0031] Erzeugt man synthetische Treibstoffe aus Biomasse, und zwar in der Regel nach einem an sich bekannten Verfahren, bei dem die rohe Biomasse in einem ersten Schritt in Synthesegas überführt wird, das dann katalytisch in eine Kohlenwasserstoffzusammensetzung umgewandelt wird, kann man auf eine viel breitere Rohstoffbasis zurück greifen als z.B. bei der Herstellung von Biodiesel, für die in der Regel speziell anzubauende Ölsaaten benötigt werden. So kann die Biomasse beispielsweise aus land-und forstwirtschaftlichen Abfällen pflanzlichen sowie ggf. auch tierischen Ursprungs, Pflanzenölen, Fetten und deren Verarbeitungsprodukten (z.B. Glycerin), Biogasen, Klärgas, Deponiegas und anderen Abfallstoffen bestehen.

[0032] Mischt man synthetische Treibstoffe biogenen Ursprungs konventionellen Treibstoffen zu, kann die benötigte Menge dem steigenden Bedarf angepasst werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Treibstoffe müssen dafür mit den konventionellen Kraftstoffen mischbar sein, so dass nur solche in Frage kommen, die aus Kohlenwasserstoffen bestehen.

[0033] Große Mengen synthetischer Treibstoffe lassen sich aus Synthesegas herstellen, weil Synthesegas aus Erdgas, Kohle, Erdölrückständen, Biomasse und anderen kohlenstoffhaltigen Abfällen erzeugt werden kann. Synthetische Treib-stoffe haben den Vorteil, dass der Syntheseprozess so gesteuert werden kann, dass wenig bis keine Aromaten, insbe-sondere keine mehrkernigen Aromaten, entstehen. Die Reinigung des Synthesegases ist technisch gelöst, so dass im Synthesegas keine Schwefelverbindungen und andere Verbindungen mit Fremdelementen enthalten sind.

[0034] Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) kann nach verschiedenen Verfahren erzeugt werden. Wesentliche Verfahren sind Vergasungsverfahren, die bei festen und flüssigen Einsatzstoffen (z.B. auch Kohle, Erdölrückstände) zum Einsatz kom-men. Aus Erdgas wird Synthesegas durch Reforming erzeugt.

[0035] Gereinigte Biogase, Deponiegase, Klärgase und andere Gase aus der Vergasung von Biomasse (z.B.: Holzgas) sind erfindungsgemäß jedoch die bevorzugten Ausgangsstoffe zur Erzeugung von Synthesegas, weil diese aus nach-wachsenden Rohstoffen kommen und die CO_2 -Bilanz nicht verschlechtern. Im Unterschied zu Syntheseprodukten aus Kohle, Erdölrückständen und Erdgas, weisen die erfindungsgemäß zu verwendenden, synthetisch aus Biomasse her-gestellten Kohlenwasserstoff-Gemische einen hohen Anteil an dem Radionuklid ^{14}C auf. Die Halbwertszeit von ^{14}C beträgt 5730 Jahre, woraus sich errechnen lässt, dass nach 55.000 Jahren Lagerung einer abgestorbenen kohlenstoff-haltigen Biomasse der Anteil an ^{14}C unter der Nachweisgrenze liegt. Kohle, Erdöl und Erdgas sind fossilen Ursprungs und weisen so gut wie fast keinen nachweisbaren ^{14}C Anteil mehr aus und sind daher von frisch gebildeter Biomasse mittels ^{14}C -Radionuklid-Bestimmungsmethoden ($\text{C}14$ Radiocarbon-Methode) unterscheidbar. Zur einschlägigen Ana-lytik und Einsatzmöglichkeiten auf dem Treibstoffsektor kann ergänzend verwiesen werden z.B. auf die Veröffentlichung von B.A. Buchholz et al., Using Carbon-14 Isotope Tracing to Investigate Molecular Structure Effects of the Oxygenate Dibutyl Maleate on Soot Emissions from a DI Diesel Engine, in: SAE Transactions: Journal of Fuels and Lubricants, January 16, 2004 und die darin zitierte Literatur. Was oben für die Rohstoffe gesagt wurde, gilt auch für die daraus erzeugten Produkte, z.B. Synthesegas.

[0036] Um der Emission an dem Treibhausgas CO_2 zu minimieren, ist es notwendig, das synthetische Kohlenwas-serstoff-Gemisch aus Biomasse zu synthetisieren. Das bei der Verbrennung eines solchen Kohlenwasserstoff-Gemischs gebildete CO_2 wird von einer wachsenden Biomasse wieder aufgenommen und auf dem Weg der Photosynthese unter Sauerstofffreisetzung wieder in Biomasse umgewandelt.

[0037] Wenn die Verfahren zur Vergasung von Biomasse im Einzelfall wenig Synthesegas produzieren, dann wäre die Verwendung oder Mitverwendung von Erdgas als nächster Einsatzstoff zur Erzeugung von Synthesegas zu emp-fehlen, um die CO_2 -Emissionen und Emissionen anderen unerwünschter Verbrennungsprodukte gering zu halten.

[0038] Je nach Anforderung an die Emissionsgrenzen kann der so erzeugte Biotreibstoff ggf. auch mit synthetischen Treibstoffen aus Kohle, Erdgas, Erdölrückständen und C-haltigem Abfall oder/und mit konventionellem Treibstoff ver-mischt werden. In jedem Fall ist jedoch die Verwendung von synthetischen Treibstoffen aus Biomasse anhand des ^{14}C -Nachweises erkennbar. Auch die Reinheit eines synthetischen Treibstoffs ist einfach überprüfbar, da für einen bestimm-ten synthetischen Treibstoff aus Biomasse jeweils ein spezifischer Gehalt an ^{14}C bestimmt werden kann, der dann auch

in einem Produkt feststellbar sein muss, sei es einem reinen Produkt oder einem Produkt mit einer bestimmten Menge anderer Beimischungen. Das Gleiche trifft zu auf eine sogenannte "co-gasification", wobei Synthesegas aus einer Mischung biogener und fossiler Rohstoffe erzeugt wird: Auch hier ist die biogene Komponente an Hand des ^{14}C -Anteils in dem eingesetzten Synthesegas bzw. dem daraus erzeugten Treibstoff mittels einer geeigneten analytischen Technik wie Nuklearradionuklid-Technologie bzw. Massenspektrometrie genau zu bestimmen.

[0039] Wenn die CO_2 -Emissionen nur aus reinem Biotreibstoff anfallen sollen, dann sind 100% des Biotreibstoffes zu verwenden. Wenn die Reduktion an Emissionen bezüglich Ruß und Partikulates im Vordergrund steht, dann können Gemische aus reinem Biotreibstoff und synthetisch erzeugten Kohlenwasserstoff-Gemischen eingesetzt werden. Stehen aus Kostengründen oder Verfügbarkeitsgründen nur geringe Mengen biogenen Treibstoffs und synthetischer Treibstoffe zur Verfügung, können diese auch mit konventionellem Treibstoff vermengt werden. Die Emissionsreduktionen sind dann allerdings entsprechend geringer.

Test-Resultate

[0040] Die nachfolgende Tabelle 1 stellt die Eigenschaften verschiedener synthetischer Kohlenwasserstoff-Gemische aus Biomasse (BioSyn 1 bis BioSyn 4) den Werten für einen typischen Flugzeugtreibstoff gemäß Jet A1 bzw. den Anforderungen an Flugzeugtreibstoffe Jet A1 und JP-7 gegenüber. Die Tabelle enthält ferner die entsprechenden Anforderungen an einen Dieseltreibstoff für Fahrzeuge und Motoren gemäß Norm EN 590.

Tabelle 1

		BioSyn 1	BioSyn 2	BioSyn 3	BioSyn 4	Jet A1	Anforderungen			
							Jet A1	JP-7	EN590	
Schwefelgehalt	Masse%	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,2	max	0,3	0,1	<0,001
Aromaten	Masse%	<0,001	<4	<10	<5	20	max	25,0	5	11
Naphthalin	Masse%	<0,001	<0,001	<0,010	0,001	2	max	3,0		
Smoke Point	mm	50	48	40	45	25	min	25 (19)		
Luminometer									75	
Freezing Point	°C	<-60	<-60	<-50	<-50	-50	max	-47	-43,5	(CFPP >-20 °C)
Flammpunkt	°C	>60	64	>90	>55	40	min	38	44-50	55
Dichte/ 15 °C	kg/m ³	800	780-800	800-820	810-820	800		775-840		800-845
Destillation										
Ausbeute bei 10 % Vol.	°C	200	196	240	180	195		max 205	min 196	
bei 95 % Vol.				335	300					<360
Siede-endpunkt	°C	220	215	355	320	240	max	300	288	
Cetanzahl		60	60	70	>55	40				>51

EP 1 927 644 A2

[0041] Die in Tabelle 1 angeführten Kenndaten zeigen, dass die Spezifikationswerte für Jet A1 und damit auch für Jet A leicht erfüllt werden können. Die erfindungsgemäßen Treibstoffe BioSyn 1 und 2 erfüllen sogar die strengeren Anforderungen für Militärflugzeuge (JP-7).

[0042] Die Treibstoffe BioSyn 1 und 2 sind synthetisch hergestellte Kerosine, wobei 1 strukturhydriert ist und keine Aromaten enthält.

[0043] Die Treibstoffe BioSyn 3 und 4 sind Beispiele dafür, wie durch Erweiterung des Siedebereiches auch größere Mengen verfügbar gemacht werden könnten. Der Treibstoff BioSyn 3 ist ein synthetisches Gasöl mit einem von der Norm für Jet A1 abweichenden Siedebereich. Durch die Zusammensetzung des synthetischen Gasöles werden aber trotz der höheren Siedelage alle anderen Spezifikationswerte von Jet A1 eingehalten.

[0044] Der synthetische Treibstoff BioSyn 4 ist ein breit geschnittenes Mitteldestillat, das direkt als Gesamtfraction der Destillation entnommen oder durch Zusammenmischen von leichtem Kerosin und einem leichtem Gasöl erzeugt werden kann. Dieser Treibstoff BioSyn 4 erfüllt alle Anforderungen, wobei das Siedeende im zulässigen Grenzbereich liegt.

[0045] Der Vollständigkeit halber wurden die Eigenschaften dieser synthetischen Kohlenwasserstoff-Gemische aus Biomasse auch noch mit dem Standardanforderungsprofil von Fahrzeug- und Dieselkraftstoffen verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass BioSyn 1 bis BioSyn4 alle Anforderungen der einschlägigen Norm EN 590 gerecht werden. Die erfindungsgemäßen Treibstoffe lassen sich also auch als Universaltreibstoffe bezeichnen, die gleichermaßen für den Antrieb von Flugzeugturbinen und Fahrzeug-Dieselmotoren geeignet sind.

[0046] Stehen aus Kostengründen oder Verfügbarkeitsgründen nur geringe Mengen Biotreibstoff und synthetische Treibstoffe zur Verfügung, können diese auch mit einem konventionellem Treibstoff vermengt werden, wobei dann allerdings die Emissionsreduktionen entsprechend geringer sind. Beispiele für Mischungen aus erfindungsgemäßen synthetischen Treibstoffen mit Jet A1 sind in nachstehender Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Gemische aus	Einheit	1 und 3	1 und JetA1	1 und 2 und JetA1	1 und Diesel	Anforderungen			
							Jet A1	JP-7	EN 590
Dichte bei 15°C	kg/m ³	805	800	795	825		775-840		800-845
Flammpunkt	°C	70	>55	55	>55	min	38		>55
Freezing Point	°C	<-50	<-50	<-50		max	-47	-43,5	
CFPP, Winter (Sommer)	°C				-25	max			-20(5)
Schwefelgehalt	Masse%	<0,001	<0,1	<0,1	<0,001	max	0,30	0,1	0,001
Aromaten (PCA)	Masse%	<1	<10	<1	<1	max	25,0	5	(11)
Naphthalin	Masse%	<0,001	<1	<0,3		max	3,0		
Smoke Point	mm	49	>30	>30		min	25 (19)		
Dest. Verhalten									
Ausbeute 10%Vol	°C	205	198	196			max 205	min 196	
95%Vol	°C					max			360
bis 250°C	%Vol				65	min			65
bis 350°C	%Vol				83	max			85
Siedeende	°C	330	235	235		max	300	288	
Cetanzahl		65	>51	>55	>55	min			51

[0047] Die in den Tabellen beispielhaft dargestellten erfindungsgemäßen Treibstoffe und Treibstoffgemische haben

eine Cetanzahl über 51 und sind somit auch als umweltschonende Dieselmotortreibstoffe verwendbar. Bei Zugabe der üblichen Additive entstehen Dieselmotortreibstoffe mit ausgezeichnetem Anwendungsverhalten, die außerdem wesentlich weniger Schadstoffe als konventionelle Dieselmotortreibstoffe emittieren.

[0048] Abschließend ist somit die weitere Schlussfolgerung gerechtfertigt, dass die Erfinder außer dem von ihnen erfundenen umweltschonenden Flugzeugtreibstoff auch einen Treibstoff identifiziert haben, welcher im Sinne eines Universaltreibstoffs alle relevanten Anforderungen sowohl an Flugzeugturbinentreibstoffe (AFQRJOS) als auch an Dieselmotortreibstoffe gleichzeitig erfüllt.

Patentansprüche

1. Flugzeugtreibstoff, hergestellt aus einem C-haltigen Synthesegas, der einen C-Anteil von 84-86 Masse-%, einen Olefingehalt unter 0,1 Masse-%, einen Alkoholgehalt unter 0,1 Masse-%, einen Gesamtgehalt an Isoparaffinen von über 75 Masse-% und ein Verhältnis von Isoparaffinen zu (Normalparaffinen plus Cycloparaffinen plus Aromaten) von >3 aufweist und der gleichzeitig einen Freezing Point von -47 °C oder tiefer aufweist.

2. Flugzeugtreibstoff nach Anspruch 1, der mittels einer optimierten Einstellung der Prozessparameter in der Destillationsanlage so produziert wird, dass der Siedebereich des abgenommenen Treibstoffs zwischen 150 °C und 350 °C, insbesondere zwischen 150 °C und 300 °C, liegt, wobei das Mitteldestillat:

- (i) entweder direkt als breite Fraktion abgenommen;
- (ii) oder durch getrennte Abnahme mit darauffolgender Wiedervereinigung der Kerosin- und Gasölströme, erzeugt wird.

3. Verwendung eines Flugzeugtreibstoffs nach Anspruch 1 oder 2 als Mischkomponente zur Abmischung mit konventionellen Treibstoffen auf solche Weise, dass dabei eine Mischung mit einem Freezing Point von -47 °C oder niedriger hergestellt wird und der Flugzeugtreibstoff in der Mischung in einer solchen Menge eingesetzt wird, dass in der gebildeten Mischung:

- der Anteil an Normalparaffinen unter 25 Masse-% liegt und der Gehalt an Tetradekan maximal 2 Masse-% beträgt,
- wobei der Gehalt an Normalparaffinen mit 15 C-Atomen unter 0,5 Masse-% liegt und der Gesamtgehalt an Normalparaffinen mit 15 bis 18 C-Atomen unter 0,3 Masse-% liegt und der Gesamtgehalt an Normalparaffinen mit über 18 C-Atomen unter 0,1 Masse-% liegt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Flugzeugtreibstoffes ausgehend von C1 - C5-Alkoholen, bei dem aus einem wenigstens teilweise aus C1 - C5-Alkoholen erhaltenen Olefinkohlenwasserstoffgemisch mit einem Anteil an ungeraden Olefinen und Isololefinen von mindestens 50 Masse-% ein synthetischer Kohlenwasserstoff mit einem Isoparaffin-Anteil von mindestens 75 Masse-% oligomerisiert bzw. polymerisiert wird, und nach einer nachfolgenden Hydrierung und Rektifikation ein Kerosin abgenommen wird.

5. Flugzeugtreibstoff mit einem Freezing Point von -47 °C oder tiefer, erhalten nach einem Verfahren gemäß Anspruch 4.

6. Verwendung eines Flugzeugtreibstoffs nach Anspruch 5 zur Abmischung mit einem herkömmlichen Treibstoff.

7. Flugzeugtreibstoff biogener Herkunft, hergestellt unter Verwendung eines Synthesegases auf Basis eines Rohstoffs oder mehrerer Rohstoffe, wobei bei dem oder bei mindestens einem dieser Rohstoffe der Gehalt an dem Radionuklid ^{14}C etwa $[1,2 \cdot 10^{-12}]$ Masse-% Radionuklid ^{14}C , bezogen auf die Summe aller C-Isotope, beträgt, und wobei der Treibstoff einen C-Anteil von 84-86 Masse-%, einen Olefingehalt unter 0,1 Masse-%, einen Alkoholgehalt unter 0,1 Masse-%, einen Gesamtgehalt an Isoparaffinen von über 75 Masse-% und ein Verhältnis von Isoparaffinen zu (Normalparaffinen plus Cycloparaffinen plus Aromaten) von >3 aufweist.

8. Flugzeugtreibstoff nach Anspruch 7, der erhältlich ist durch eine optimierte Einstellung der Prozessparameter in der Destillationsanlage, so dass der Siedebereich des abgenommenen Treibstoffs zwischen 150 °C und 350 °C insbesondere zwischen 150 °C und 300 °C liegt, wobei das Mitteldestillat:

- (i) entweder direkt als breite Fraktion abgenommen;

(ii) oder durch getrennte Abnahme mit darauffolgender Wiedervereinigung der Kerosin- und Gasölströme, erzeugt wird.

9. Flugzeugtreibstoff nach Anspruch 7 oder 8, der einen Freezing Point von -47°C , oder tiefer, aufweist.

10. Verwendung eines Flugzeugtreibstoffs nach einem der Ansprüche 7 bis 9 als Mischkomponente zur Abmischung mit nichtbiogenen und/oder konventionellen Treibstoffen auf solche Weise, dass dabei eine Mischung mit einem Freezing Point von -47°C oder tiefer hergestellt wird und er in der Mischung in einer solchen Menge eingesetzt wird, dass in der gebildeten Mischung:

- der Anteil an Normalparaffinen unter 25 Masse-% liegt und der Gehalt an Tetradecan maximal 2 Masse-% beträgt,

- wobei der Gehalt an Normalparaffinen mit 15 C-Atomen unter 0,5 Masse-% liegt und der Gesamtgehalt an Normalparaffinen mit 15 bis 18 C-Atomen unter 0,3 Masse% liegt und der Gesamtgehalt an Normalparaffinen mit über 18 C-Atomen unter 0,1 Masse% liegt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Flugzeugtreibstoffes ausgehend von C1 - C5 Alkoholen, bei dem aus einem wenigstens teilweise aus biogenen C1 - C5-Alkoholen erhaltenen Olefinkohlenwasserstoffgemisch mit einem Anteil an ungeraden Olefinen und Isololefinen von mindestens 50 Masse-% ein synthetischer Kohlenwasserstoff mit einem Isoparaffin-Anteil von mindestens 75 Masse-% oligomerisiert bzw polymerisiert wird, und nach einer nachfolgenden Hydrierung und Rektifikation ein Kerosin abgenommen wird, das in seinem Kohlenstoffanteil etwa $[1,2 \cdot 10^{-12}]$ Masse-% des Radionuklids ^{14}C aufweist.

12. Biogener Flugzeugtreibstoff, erhalten nach einem Verfahren gemäss Anspruch 11, der einen Freezing Point von -47°C , oder tiefer, aufweist.

13. Verwendung eines Flugzeugtreibstoffs nach Anspruch 12 zur Abmischung mit einem herkömmlichen Treibstoff.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0011117 A [0010]
- US 2004173502 A [0018]
- US 6310108 B [0018]
- WO 2004090078 A [0018] [0021] [0021]
- CA 1213233 [0023]
- GB 20978171 A [0023]
- EP 1231194 A [0023]
- US 4260845 A [0023]
- US 4698452 A [0023]
- US 4417088 A [0023]
- US 4827064 A [0023]
- US 4828073 A [0023]
- US 4990709 A [0023]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Verbesserung der Kaltebeständigkeit von Erdölprodukten*, Juni 1994 [0015]
- **CLARENCE D. CHANG ; WILLIAM H. LANG.** *Process for manufacturing olefins*, 8-15 [0023]