



(11)

EP 3 399 008 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.03.2020 Patentblatt 2020/12

(51) Int Cl.:
C10L 1/02 ^(2006.01) **C10L 1/18** ^(2006.01)
C10L 1/182 ^(2006.01) **C10L 1/185** ^(2006.01)
C10L 1/19 ^(2006.01) **C10L 10/02** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18153578.2**

(22) Anmeldetag: **26.01.2018**

(54) **POTENZIELL CO₂-NEUTRALER UND UMWELTSCHONENDER OTTOKRAFTSTOFF AUF BASIS DER C₁-CHEMIE**

POTENTIALLY CO₂-NEUTRAL AND ECOLOGICAL GASOLINE BASED ON C₁-CHEMISTRY

ESSENCE POTENTIELLEMENT NEUTRE EN CO₂ ET ÉCOLOGIQUE BASSÉE SUR LA CHIMIE C₁

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **02.05.2017 DE 102017109320**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.11.2018 Patentblatt 2018/45

(73) Patentinhaber: **ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH**
86356 Neusäss (DE)

(72) Erfinder:
• **WILHARM, Thomas**
86356 Neusäss (DE)
• **SEIDENSPINNER, Philipp**
86356 Neusäss (DE)
• **JACOB, Eberhard**
82152 Krailling (DE)

(74) Vertreter: **TBK**
Bavariaring 4-6
80336 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 112 172 EP-A1- 0 501 097
EP-A2- 0 082 688

- **MICHAEL A. PACHECO ET AL:** "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive", **ENERGY & FUELS**, Bd. 11, Nr. 1, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 2-29, XP055047729, ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef9600974
- **FENGKUN WANG ET AL:** "Surface Tensions of Mixtures of Diesel Oil or Gasoline and Dimethoxymethane, Dimethyl Carbonate, or Ethanol", **ENERGY & FUELS**, Bd. 20, Nr. 6, 1. November 2006 (2006-11-01), Seiten 2471-2474, XP055468494, WASHINGTON, DC, US. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef060231c
- **DATABASE WPI Week 201468 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-S78083 XP002780230, & CN 103 952 194 A (CHENGDU TIANFENG CLEAN ENERGY DEV CO LTD) 30. Juli 2014 (2014-07-30)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 399 008 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen umweltschonenden und potenziell CO₂-neutralen Ottokraftstoff auf Basis der C1-Chemie, sowie dessen Verwendung und dessen Herstellung.

Technisches Gebiet

[0002] Eine primäre Motivation für die Entwicklung von Kraftstoffen der Zukunft ist es, den durch den Transportsektor verursachten Teil des Anstiegs der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre aufzuhalten. Durch die Klimaschutzgesetzgebung wird eine Elektrifizierung der Antriebe gefordert, insbesondere bei den Pkw. Durch die geringe Speicherdichte von Batterien bedingt, erlangen vor allem die Hybridantriebe durch den Verbrennungsmotor den Vorteil einer größeren Reichweite. Eine vollständige Durchdringung der e-Mobilität, wie sie die Gesetzgebung für 2050 anstrebt, wird durch die Verwendung von fossilem Kraftstoff bei den Hybridfahrzeugen verhindert. Die Verwendung von "Elektrofuels" (e-Fuels) würde dieses Hindernis beseitigen. Diese e-Fuels werden bei den Hybridfahrzeugen, die vorwiegend mit Motoren mit Fremdzündung (Ottomotoren) ausgerüstet sind, als Ottokraftstoffe benötigt und sollten vorzugsweise Ganzjahreskompatibilität aufweisen. Die Verwendung von e-Fuels für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren fällt ganz allgemein als indirekte Antriebsart auch unter Oberbegriff e-Mobilität und wird in den nächsten Jahrzehnten den Gebrauch fossiler Kraftstoffe substituieren.

[0003] e-Fuels werden aus einem Synthesegas (Gemisch von CO, CO₂ und H₂), hergestellt, dass aus recyclierten Industrieabgasen mit hohen Gehalten an CO₂ und CO und nachhaltig hergestelltem H₂ (e-H₂) produziert wird. Nachhaltig hergestelltes Synthesegas kann auch durch Hochtemperaturvergasung von Biomasse gewonnen werden. Denkbar ist auch die Gewinnung von CO₂ aus der Luft als C-Quelle. Eine einfache und kostengünstige Herstellung aus nachhaltigem Synthesegas erlauben die C1-Oxygenate Methanol (M) und Dimethylether (DME). Der H₂-Bedarf ist hierbei im Vergleich zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen gering, da nur eines der O-Atome des CO₂ der Reduktion mit H₂ unterliegt.

[0004] Methanol ist aus verbrennungstechnischer Sicht ein hervorragend geeigneter Ottokraftstoff, aber seine giftigen und organschädigenden Eigenschaften erfordern einen hohen Aufwand an Schutzmaßnahmen für seine Handhabung. Ein Einsatz als Tankstellenkraftstoff ist deshalb in Ländern mit hohen Verbraucherschutzstandards fraglich. Die EN 228-Norm für Ottokraftstoffe erlaubt eine Zumischung von bis zu 3 Vol.-% Methanol, von der aber in den EU-Raffinerien meist kein Gebrauch gemacht wird, u.a. da nach der GHS-Kennzeichnungspflicht ein Methanol-haltiger Ottokraftstoff zusätzlich als giftig eingestuft werden müsste.

[0005] DME ist ein nur für Dieselmotoren geeigneter Kraftstoff, der allerdings als Flüssiggas eine spezielle Versorgungsstruktur erfordert.

[0006] Für Verbrennungsmotoren mit Selbstzündung, d. h. für Dieselmotoren wurde mit den C1-Ethern OME₂₋₆ ein Kraftstoff beschrieben, der eine rußpartikelfreie Verbrennung in Motoren mit innerer Gemischbildung (Kraftstoffdirekteinspritzung) ermöglicht. OME zeichnet sich durch rasche biologische Abbaubarkeit aus und ist als Reinstoff mindergiftig. Die Herstellung von nachhaltigem OME (E-Diesel) kann über Methanol aus CO₂ und e-H₂ erfolgen.

[0007] So beschreiben Härtl et al., "Oxymethylenether als potenzieller CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren, Teil 1", MTZ (78) 02/2017, S. 52-58 und Jacob et al., "Oxymethylenether als potenzieller CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren, Teil 2", MTZ (78) 03/2017, S. 54-61 Kraftstoffe für Dieselmotoren mit weitgehend Rußpartikelfreier Verbrennung auf Grundlage von z. B. Oxymethylenethern.

[0008] Entsprechende Kraftstoffe für Ottomotoren (Ottokraftstoffe) sind allerdings noch nicht verfügbar.

[0009] Wen et al., "The effect of adding dimethylcarbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission", Applied Energy 87 (2010), S. 115-121 offenbaren Dimethylcarbonat oder Ethanol in Mengen von bis zu 15 % als Additiv für Ottokraftstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis.

[0010] Yang et al., "Impacts of dimethyl carbonate blends on gaseous and particulate emissions from heavy-duty diesel engine", Fuel (184), 15.11.2016, S. 681-688 offenbaren die Verringerung der Rußpartikelmasse in Dieselmotorkraftstoff durch Beimischung von bis zu 30 % Dimethylcarbonat.

[0011] Kocis et al., "Effects of Dimethoxymethane and Dimethylcarbonate on Soot Production in an Optically-accessible DI Diesel Engine", SAE (2000), 2000-01-2795 offenbaren Beimischung von Dimethoxymethan (DMM) und Dimethylcarbonat (DMC) zu Kohlenwasserstoff-basiertem Dieselmotorkraftstoff bis zu einem Sauerstoffgehalt von 4 Gew.-%.

[0012] Pacheco et al., Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and its Characteristics as a Fuel Additive", Energy&Fuels 1997 (11), S.2-29 offenbaren bis zu 4 % DMC als Additiv zu Ottokraftstoff.

[0013] CN 101434874 A offenbart einen Brennstoff, der auf Methanol und Dimethylether basiert und 35-56 Liter Methanol, 4-10 Liter Ethanol, 1-15 Liter C5 Destillat, 10-37 Liter Dimethylether, 3-11 Liter Wasser, 6-12 Liter Benzin, 8-15 Liter Diesel, 6-8 Liter Dimethylcarbonat und 6-8 Liter Dimethoxymethan enthält. Dieser Brennstoff basiert auf Dimethylether, der bei Raumtemperatur gasförmig ist, und ist daher vor Allem wegen seines hohen Dampfdrucks als Kraftstoff nur geeignet, wenn Drucktanks eingesetzt werden.

[0014] WO 01/53436 A1 offenbart einen Ottokraftstoff, der Kohlenwasserstoffe, Ethanol und Hilfsstoffe zum Einstellen

des DVPE enthält.

[0015] Ferner beschreibt die EP 0082688 A2 einen zur Verwendung in Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung vorgesehenen Kraftstoff, der einen Kohlenwasserstoffkraftstoff und ein Dialkylcarbonat umfasst. Fenkung Wang et al beschreiben in "Surface Tensions of Mixtures of Diesel Oil or Gasoline and Dimethoxymethane, Dimethyl Carbonate, or Ethanol", Energy & Fuels., vol. 20, no. 6, ISSN 0887-0624, S. 2471 - 2474, Mischungen aus Diesel oder Benzin mit Dimethoxymethan, Dimethylcarbonate, oder Ethanol. Die EP 0501097 A1 beschreibt einen Kraftstoff für Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung, der eine im Bereich von 30 bis 200°C siedende Fraktion von Kohlenwasserstoffen und insbesondere 1,0 bis 50,0 Vol.-% Methylformiat enthält. Die EP 0112172 A1 beschreibt die Herstellung von Dihydrocarbylcarbonaten und deren Eignung als Additive in Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren. Die CN 103952194 A beschreibt eine Zusammensetzung, die 88 bis 95 Gewichtsteile Dimethoxymethan enthält, als Mischkraftstoff für ein Fahrzeug.

Offenbarung der Erfindung

[0016] Eine Aufgabe dieser Erfindung ist es, ein OME-Analogon für Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung, d. h. einen Ottokraftstoff, zu finden, der weitgehend rußpartikelfrei verbrennt. Zudem ist es vorteilhaft, wenn der Kraftstoff als mindergiftig und/oder nicht umweltgefährdend eingestuft wird. Dieser Ottokraftstoff sollte bevorzugt sowohl für Motoren mit äußerer Gemischbildung (Saugrohreinjection) als auch für Motoren mit innerer Gemischbildung (Direkteinspritzung, DI) einsetzbar sein. Gerade bei Benzin-DI-Motoren besteht aktuell das Problem der Rußpartikelemission. Deshalb fordert der Gesetzgeber in der EU für Pkw indirekt den Einbau eines Partikelfilters durch Absenkung des Partikelanzahlgrenzwerts auf 6×10^{11} #/km ab Oktober 2018. Besonders wünschenswert ist daher ein Kraftstoff, mit dem diese extrem niedrigen Partikelemissionen ohne den Einsatz von Partikelfiltern zu erreichen sind. Eine vorteilhafte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung setzt sich daher das Ziel, solch einen Kraftstoff bereitzustellen.

[0017] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung setzt sich die Erfindung das Ziel, einen nachhaltigen Kraftstoff bereitzustellen, der auf Grundlage der C1-Chemie herstellbar ist und daher vollständig aus wiederverwertetem oder aus der Luft gewonnenen CO₂ und nachhaltig hergestelltem Wasserstoff oder aus Biomasse produziert werden kann.

Zusammenfassung der Erfindung

[0018] Die Erfindung bezieht sich auf einen Ottokraftstoff, auf dessen Verwendung und dessen Herstellung. Der Ottokraftstoff besteht aus den folgenden Bestandteilen A, B und C, sowie bis zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Bestandteile D, wobei die Bestandteile C und D jeweils optional sind und wobei der Gesamtgehalt an Methanol in dem Ottokraftstoff höchstens 1,75 Vol.-% beträgt, und, wobei die Summe der Gehalte der Bestandteile A, B, C und D 100 Gew.-% beträgt:

- Bestandteil A: Dimethylcarbonat
- Bestandteil B: Methylformiat oder ein Gemisch aus Methylformiat und Dimethoxymethan, wobei der Bestandteil B zumindest 50 Vol.-% Methylformiat enthält
- Bestandteil C: Ethanol, Methanol oder ein Gemisch aus Ethanol und Methanol,

wobei der Ottokraftstoff zumindest 40 Vol.-% und höchstens 70 Vol.-% des Bestandteils A enthält, und der Ottokraftstoff zumindest 30 Vol.-% und höchstens 40 Vol.-% des Bestandteils B enthält.

[0019] Durch die vorliegende Erfindung wird eine Zusammensetzung bereitgestellt, in der Dimethylcarbonat (DMC) und Methylformiat (MF) und/oder Dimethoxymethan (DMM) Hauptbestandteile eines Ottokraftstoffs sind. Durch die optionale Zugabe von Methanol (MeOH) und/oder Ethanol (EtOH) kann die motorische Eignung dieses Kraftstoffs weiter verbessert werden.

[0020] Zu den gewünschten Eigenschaften dieser Zusammensetzung gehört vor allem eine ausreichende Kältebeständigkeit und eine entsprechende Flüchtigkeit, gekennzeichnet durch eine Flüchtigkeitskennziffer (Vapour Lock Index, VLI), die den Anforderungen der EN-Norm für Ottokraftstoffe DIN EN 228:2013 (bevorzugt DIN EN 228:2017) entspricht und damit einen Kaltstart bei Vergasermotoren bei - 30 °C und den Aufbau einer Fettdampfglocke im Tank als Explosionsschutz gewährleistet.

[0021] Der C1-Ester Dimethylcarbonat ist ein wichtiger Bestandteil der Zusammensetzung und ist bevorzugt der Hauptbestandteil (der Bestandteil mit dem größten Volumenanteil im Vergleich zu allen anderen Einzelbestandteilen). Dimethylcarbonat ist prototypisch für ein grünes Lösungsmittel. Es ist rasch biologisch abbaubar und mindergiftig und aus Methanol und CO₂ in einem 2-Stufenverfahren herstellbar (C1-Chemie). Bisher ist die Verwendung von Dimethylcarbonat lediglich als Blendkomponente für Kraftstoffe, vorwiegend für Dieselmotoren, auf der Basis von Kohlenwasserstoffen bekannt geworden.

[0022] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung stellten überraschend fest, dass Dimethylcarbonat nicht nur als Bei-

mischung zu konventionellen Kraftstoffen vorteilhaft ist, sondern in der speziellen Mischung mit MF und/oder DMM sowie optional MeOH und/oder EtOH auch ohne kohlenwasserstoffbasierte Kraftstoffbeimischungen als Ottokraftstoff geeignet ist.

[0023] Um den Einsatz von DMC als Ottokraftstoff zu ermöglichen mussten allerdings zunächst einige Hürden überwunden werden. So besitzt Dimethylcarbonat einen Schmelzpunkt von 2 bis 4 °C und bedarf deshalb eines Zusatzstoffs, um selbst bei geringen Temperaturen einen flüssigen Kraftstoff zu erhalten. Speziell sollte ein Ganzjahreskraftstoff in Deutschland bis ca. -25 °C, im speziellen Fall bis -30 °C flüssig bleiben. Weiterhin ist es wünschenswert, dass der Motor bei einer Umgebungstemperatur von bis zu 50 °C betrieben werden kann.

[0024] Der C1-Ester Methylformiat (MF) besitzt einen Smp. von -100 °C und eignet sich daher besonders gut zum Herabsetzen des Festpunkts eines Kraftstoffs auf Grundlage von DMC. Durch Mischung des C1-Esters Methylformiat (MF) mit Dimethylcarbonat (DMC) kann eine für einen Kraftstoff erforderliche Kältebeständigkeit erreicht werden. Gleichzeitig erfolgt eine Dampfdruckerhöhung. So besitzt MF einen Siedepunkt von 31,5 °C ist damit gut geeignet, den zu niedrigen Dampfdruck des DMC durch Zumischung auf die gesetzlich vorgeschriebenen Werte (EN228) anzuheben. Durch den Zusatz des sehr flüchtigen MF wird die Gemischbildung im Brennraum des Motors entscheidend verbessert und damit die Bildung von Fettnestern mit lokalem Sauerstoffmangel, die zur Rußpartikelbildung führen, verhindert.

[0025] Methylformiat besitzt zudem den besonderen Vorzug, dass es aus Methanol und Kohlenmonoxid (CO) sehr preiswert hergestellt werden kann. Ferner verbrennt Methylformiat als C1-Ester (frei von C-C-Bindungen) ohne Rußpartikelbildung (vgl. Härtl et.al MTZ 07/08 (2017)).

[0026] Zusätzlich zu MF kann auch Dimethoxymethan (DMM) zur Erniedrigung des Schmelzpunktes und zur Erhöhung des Dampfdrucks verwendet werden.

[0027] Die Verwendung von MF bringt allerdings auch Probleme mit sich. Handelsübliches Methylformiat weist eine Reinheit von 97 % auf. Der Rest besteht hauptsächlich aus Methanol, was eine GHS-Einstufung als toxischen und organschädigenden Stoff erfordert. Reines Methylformiat (mit einem Methanolgehalt <0,3 %) ist großtechnisch bisher nicht verfügbar. Die Erfinder konnten jedoch feststellen, dass ausreichend reines Methylformiat aus technischem Methylformiat durch einfache Destillation hergestellt werden kann. Reines Methylformiat ist als mindergiftiger und nicht umweltgefährdender Stoff allerdings nur bei vollständiger Wasserfreiheit langfristig stabil.

[0028] Speziell sind die Ester DMC und MF gegenüber Hydrolyse im neutralen Medium kinetisch stabil. Dies gilt im Falle von MF für eine Lösung von Wasser in MF (maximale Löslichkeit ca. 4 Vol.-%). Dagegen ist eine Lösung von MF in Wasser bereits anfällig für Hydrolyse.

[0029] Die Hydrolyse von MF verläuft wie folgt und wird durch die Anwesenheit von Säuren oder Basen (einschließlich solcher, die durch Autoprotolyse oder *in situ* erzeugt werden) katalysiert:



[0030] Als Ergebnis eingehender Untersuchungen fanden die Erfinder heraus, dass sowohl Methanol (MeOH) als auch Ethanol (EtOH) geeignet sind, MF gegen Hydrolyse zu stabilisieren.

[0031] Speziell wurde gefunden, dass Zusätze von Methanol und Ethanol zu einer DMC-MF-Mischung die Löslichkeit von Wasser erhöhen und damit die Möglichkeit der Bildung von Wassertröpfchen (ggf. in Form einer Dispersion / Emulsion) in dem Kraftstoff, in denen dann eine schnellere Hydrolyse stattfinden kann, zu höheren Wasserkonzentrationen verschieben. Die maximale Löslichkeit von Wasser in den DMC/MF-Mischungen wird durch Zusatz von Ethanol oder Methanol angehoben, z. B. bei DMC60MF35EtOH5 um das Dreifache (bei -25 °C) gegenüber DMC65MF35 (die Zahlen nach den Stoffbezeichnungen geben den Gehalt des jeweiligen Stoffs in Vol.-% an), wie aus der folgenden Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1:

Mischungsverhältnis (Vol.-%)	Wasserlöslichkeit (Vol.-%) bei -25 °C	Wasserlöslichkeit (Vol.-%) bei +25 °C
DMC65-MF35	1,2	4,2
DMC60-MF40	0,66	5,0
DMC50-MF50	1,1	5,6
DMC60-MF35-EtOH5	3,6	8,7
DMC55-MF40-EtOH5	3,2	9,1
DMC55-MF35-EtOH10	4,9	11,7
DMC50-MF40-EtOH10	5,0	14,3

[0032] Der Ethanolzusatz bewirkt eine leichte Erhöhung der Rußpartikelemission. Dies kann man auch an der zunehmend gelben Flammenfärbung bei Ethanolzusatz zu den CF-Mischungen erkennen (DMC65-MF35 verbrennt mit fahl-blauer Flamme). Deshalb sollte eine Ethanolkonzentration von über 10 Vol.-% vermieden werden, um einem möglichst rußfrei verbrennenden Kraftstoff zu erhalten.

[0033] Für den Ethanolzusatz sollte man soweit wie möglich absolutes Ethanol ohne die bei Endverbraucherzubereitungen gesetzlich vorgeschriebenen Vergällungszusätze verwenden (vgl. Durchführungsverordnung (EU) 2017/1112 der Kommission vom 22. Juni 2017 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 3199/93). Insbesondere Bitrex mit einem Molekulargewicht von 447 ist eine mögliche Quelle von Partikelemissionen. In der EU muss frei gehandelter Ethanol ab dem 1. August 2017 je 100 Liter Alkohol 1,0 Liter Isopropylalkohol (Propan-2-ol) (IPA), 1,0 Liter Methylethylketon (Butan-2-on) (MEK) und 1,0 Gramm Denatoniumbenzoat (Bitrex) zugefügt werden. In dem vorliegenden Kraftstoff kann zumindest bis zu einem Ethanolgehalt von 10 Vol.-%, bevorzugt bis zu 5 Vol.-% ohne nennenswerte Verschlechterung der Rußbildungsneigung auch derart vergällter EtOH eingesetzt werden. Ganz allgemein, und speziell bei EtOH Gehalten über 10 Vol.-% sollte vorzugsweise unvergällter EtOH (speziell EtOH, der zumindest kein Bitrex enthält) eingesetzt werden, auch wenn selbst bei Ethanolgehalten über 10 Vol.-% noch vergällter EtOH eingesetzt werden kann. Alternativ kann auch Ethanol mit einer Zusammensetzung gemäß EN15376 eingesetzt werden.

[0034] Eine Zumischung (Gesamtanteil in dem Ottokraftstoff) von 5 % Bioethanol (ggf. zusätzlich zu anderweitig hergestelltem Ethanol) steht im Einklang mit derzeit gültigen europäischen Direktiven und ist daher bevorzugt. Bevorzugt liegt der Anteil an Bioethanol in dem Ottokraftstoff in einem Bereich von 4 bis 10 Vol.-%, weiter bevorzugt 5 bis 10 Vol.-%, oder 5-8 Vol.-%.

[0035] Durch die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird ein Ottokraftstoff bereitgestellt, der potenziell aus wiederverwertetem CO₂ und umweltverträglich hergestelltem Wasserstoff direkt über die C1-Chemie herstellbar ist. Der Kraftstoff ermöglicht zudem eine deutliche Reduzierung der Rußpartikelemission und kann im besten Fall eine sub-zero Emission erreichen, bei der weniger Schadstoffe eines bestimmten Typs das Fahrzeug verlassen als diesem mit der Verbrennungsluft zugeführt werden.

[0036] Die Erfindung ist in den beigefügten Patentansprüchen definiert. Speziell bezieht sich die Erfindung auf einen oder mehrere der folgenden Punkte:

1. Ottokraftstoff, der aus den folgenden Bestandteilen A und B, optional dem folgenden Bestandteil C und optional bis zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Bestandteile D besteht, wobei die Summe der Gehalte der Bestandteile A, B, C und D 100 Gew.-% beträgt:

- Bestandteil A: Dimethylcarbonat
- Bestandteil B: Methylformiat oder ein Gemisch aus Methylformiat und Dimethoxymethan
- Bestandteil C: Ethanol, Methanol oder ein Gemisch aus Ethanol und Methanol, wobei der Gesamtgehalt an Methanol in dem Ottokraftstoff höchstens 1,75 Vol.-% beträgt.

2. Ottokraftstoff gemäß Punkt 1, wobei der Gehalt des Bestandteils D 5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger beträgt.

3. Ottokraftstoff gemäß Punkt 1 oder 2, wobei der Gesamtgehalt an Methanol in dem Ottokraftstoff höchstens 1,00 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,50 Vol.-%, höchstens 0,20 Vol.-% oder höchstens 0,10 Vol.-% beträgt.

4. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 3, bei dem der Bestandteil C zumindest 50 Vol.-%, bevorzugt zumindest 70 Vol.-%, zumindest 80 Vol.-%, zumindest 90 Vol.-%, zumindest 95 Vol.-%, zumindest 97 Vol.-% oder zumindest 99 Vol.-% Ethanol enthält.

5. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 4, bei dem der Bestandteil B zumindest 70 Vol.-%, bevorzugt zumindest 80 Vol.-%, zumindest 90 Vol.-%, zumindest 95 Vol.-%, zumindest 97 Vol.-%, zumindest 99 Vol.-% oder 100 Vol.-% Methylformiat enthält.

6. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 5, der eine Flüchtigkeitskennziffer (VLI) von 1150 oder weniger aufweist, wobei die Flüchtigkeitskennziffer berechnet wird aus dem Dry Vapour Pressure Equivalent, DVPE, gemessen nach DIN EN 13016-1 bei 37,8 °C in kPa, und der verdampften Menge bei 70 °C, E70, gemessen nach DIN EN ISO 3405 in %(v/v), gemäß folgender Formel: $VLI = 10 \cdot DVPE + 7 \cdot E70$.

7. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 6, der ein DVPE, gemessen nach DIN EN 13016-1 bei 37,8 °C, von 90 kPa oder weniger aufweist.

EP 3 399 008 B1

8. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 7, der einen E70 Wert von 52 Vol.-% oder weniger.

9. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 8, der ein DVPE von 60 kPa oder weniger aufweist.

10. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 9, der einen Wassergehalt von höchstens 0,5 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,2 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% aufweist.

11. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 10, wobei der Gesamtgehalt an Dimethoxymethan in dem Ottokraftstoff höchstens 40,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 30 Vol.-%, höchstens 25 Vol.-%, höchstens 22,0 Vol.-%, höchstens 20,0 Vol.-%, höchstens 15,0 Vol.-%, höchstens 10,0 Vol.-% oder höchstens 8,0 Vol.-% beträgt.

12. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 11, wobei der Ottokraftstoff einen Rußpunkt nach ASTM D1322 von zumindest 45 mm, bevorzugt zumindest 55 mm, weiter bevorzugt zumindest 60 mm aufweist.

13. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 12, der zumindest 45 Vol.-% des Bestandteils A enthält.

14. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 13, der zumindest 50 Vol.-%, oder zumindest 55 Vol.-% des Bestandteils A enthält.

15. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 14, der höchstens 65 Vol.-% des Bestandteils A enthält.

16. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 15, der zumindest 2 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

17. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 16, der zumindest 3 Vol.-%, bevorzugt zumindest 4 Vol.-% oder zumindest 5 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

18. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 17, der höchstens 20 Vol.-%, bevorzugt höchstens 15 Vol.-%, höchstens 10 Vol.-%, höchstens 8 Vol.-%, oder höchstens 6 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

19. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 18, der 0 bis 10 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

20. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 19, wobei die Summe der Gehalte der Bestandteile A, B und C zumindest 95 Vol.-%, bevorzugt zumindest 97 Vol.-%, zumindest 98 Vol.-%, zumindest 99 Vol.-% oder 100 Vol.-% beträgt.

21. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 20, der höchstens 10,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 5,0 Vol.-%, höchstens 3,0 Vol.-%, höchstens 2,0 Vol.-% oder höchstens 1,0 Vol.-% Kohlenwasserstoffe enthält.

22. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 21, der höchstens 100 ppm (v/v) Kohlenwasserstoffe enthält.

23. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 22, der höchstens 10,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 5,0 Vol.-%, höchstens 2,0 Vol.-%, höchstens 1,0 Vol.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Vol.-%, höchstens 0,2 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% Aromaten enthält.

24. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 23, der höchstens 100 ppm (v/v) Aromaten enthält.

25. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 24, wobei der Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer direkten C-C-Bindung, mit Ausnahme von Ethanol, höchstens 10,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 5,0 Vol.-%, höchstens 2,5 Vol.-%, höchstens 1,0 Vol.-%, höchstens 0,5 Vol.-%, höchstens 0,2 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% beträgt.

26. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

35-65 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-% des Bestandteils B und
10-20 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

27. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

45-60 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-% des Bestandteils B und
10-15 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

5 **28.** Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

50-60 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-% des Bestandteils B und
10-15 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

10

29. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

60-70 Vol.-%, bevorzugt 63-67 Vol.-% des Bestandteils A und
30-40 Vol.-%, bevorzugt 33-37 Vol.-% des Bestandteils B enthält.

15

30. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

55-65 Vol.-%, bevorzugt 58-62 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-%, bevorzugt 33-37 Vol.-% des Bestandteils B und
1-9 Vol.-%, bevorzugt 3-7 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

20

31. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

50-60 Vol.-%, bevorzugt 53-57 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-%, bevorzugt 33-37 Vol.-% des Bestandteils B und
5-15 Vol.-%, bevorzugt 8-12 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

25

32. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

55-65 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-% des Bestandteils B und
0-10 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

30

33. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

55-65 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-% des Bestandteils B und
2-10 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

35

34. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 25, der

55-65 Vol.-% des Bestandteils A,
30-40 Vol.-% des Bestandteils B und
3-7 Vol.-% des Bestandteils C enthält.

40

35. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 34, der einen Gehalt an Benzin und/oder Diesel von höchstens 1,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,5 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% aufweist.

45

36. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 35, der einen Gehalt an Dimethylether von höchstens 1,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,5 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% aufweist.

50

37. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 36, der einen Gehalt an Dimethoxymethan (DMM) von höchstens 1,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,5 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% aufweist.

55

38. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 37, der eine Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP) von -20 °C oder darunter, bevorzugt -25 °C oder darunter, -30 °C oder darunter, -35 °C oder darunter, oder -40 °C oder darunter aufweist.

39. Ottokraftstoff gemäß einem der Punkte 1 bis 38, der gemäß UN-ECE R83/R49 ohne Verwendung eines

Rußpartikelfilters eine Rußpartikelanzahl von 6×10^{11} Partikel/km oder weniger erreicht.

40. Verwendung des Ottokraftstoffs gemäß einem der Punkte 1 bis 39 als Kraftstoff für den Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung.

41. Verwendung des Ottokraftstoffs gemäß einem der Punkte 1 bis 40 als Kraftstoff für den Betrieb von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung, die bevorzugt ohne Ottopartikelfilter (OPF) ausgerüstet sind, wobei besonders bevorzugt der Partikelanzahlgrenzwert von 6×10^{11} Partikel/km auch ohne Einsatz eines ohne Ottopartikelfilters unterschritten wird.

42. Verfahren zur Herstellung eines Ottokraftstoffs, umfassend das Mischen von Dimethylcarbonat mit zumindest Methylformiat und optional Dimethoxymethan sowie optional mit zumindest einem aus Ethanol und Methanol und optional mit weiteren Bestandteilen, so dass ein Ottokraftstoff nach einem der Punkte 1 bis 39 erhalten wird.

43. Verfahren gemäß Punkt 42, wobei die weiteren Bestandteile in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-% oder höchstens 2 Gew.-%, bezogen auf den hergestellten Ottokraftstoff, eingemischt werden.

44. Verfahren gemäß Punkt 42 oder 43, wobei bei dem Mischen kein Methanol zugegeben wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0037]

Fig. 1 zeigt ein Gibbs Diagramm ternäre Mischungen aus Dimethylcarbonat ("C"), Methylformiat ("P") und Ethanol ("E"), die bezüglich ihrer Hydrolysebeständigkeit charakterisiert sind.

Fig. 2 zeigt ein Gibbs Diagramm ternäre Mischungen aus Dimethylcarbonat ("C"), Methylformiat ("F") und Ethanol ("E"), die bezüglich ihre Dampfdrucks charakterisiert sind.

Fig. 3 zeigt ein Gibbs Diagramm ternäre Mischungen aus Dimethylcarbonat ("C"), Methylformiat ("P") und Ethanol ("E"), die bezüglich ihrer Tieftemperaturbeständigkeit (-25 °C) charakterisiert sind.

Fig. 4 stellt die Daten aus Fig. 1 bis 3 zusammengefasst dar.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0038] Der Ottokraftstoff der vorliegenden Erfindung enthält zumindest die folgenden Bestandteile A und B:

- Bestandteil A: Dimethylcarbonat
- Bestandteil B: Methylformiat oder ein Gemisch aus Methylformiat und Dimethoxymethan.

[0039] Der Ottokraftstoff kann ferner die Bestandteile C und/oder D enthalten, wobei der Gehalt des Bestandteils D höchstens 10 Gew.-% beträgt und die Summe der Gehalte der Bestandteile A, B, C und D 100 Gew.-% beträgt. Der Gesamtgehalt an Methanol in dem Ottokraftstoff beträgt höchstens 1,75 Vol.-%. Der Ottokraftstoff enthält zumindest 40 Vol.-% und höchstens 70 Vol.-% des Bestandteils A sowie zumindest 30 Vol.-% und höchstens 40 Vol.-% des Bestandteils B.

[0040] Dimethylcarbonat (DMC) hat eine sehr hohe Oktanzahl (>110) und kann erneuerbar hergestellt werden, hat aber für einen Ottokraftstoff einen zu geringen Dampfdruck und eine unzureichende Kältebeständigkeit. Erst die Kombination mit Methylformiat (MF) - ein Stoff mit ebenfalls sehr hoher Oktanzahl (ROZ: 115; MOZ: 114,8) - oder Dimethoxymethan (DMM) ermöglicht einen Kraftstoff, der einen ausreichend hohen Dampfdruck und eine gute bis sehr gute Kältebeständigkeit besitzt. Dimethoxymethan erniedrigt die Oktanzahl und kann damit zur Einstellung der Gemischoktanzahl eingesetzt werden, um Oktanzahlen für z. B. das Superplus-Niveau (ROZ 98) und das Super-Niveau (ROZ 95) zu realisieren. Bevorzugt weist der Ottokraftstoff der vorliegenden Erfindung allerdings eine Oktanzahl (ROZ) von 100 oder mehr, bevorzugt 105 oder mehr auf.

[0041] Zudem verbrennen alle Bestandteile A, B und C, mit Ausnahme von Ethanol, weitgehend ohne Rußpartikelbildung. Selbst bei der Verbrennung von Ethanol liegt die Rußpartikelbildung weit hinter der konventioneller Ottokraftstoffe zurück. Daher kann der Ottokraftstoff der vorliegenden Erfindung zu einer Verringerung der Rußpartikelbildung beitragen ohne Einbußen bei der Oktanzahl in Kauf nehmen zu müssen.

[0042] Der Ottokraftstoff weist bevorzugt einen Rußpunkt nach ASTM D 1322 (2015) von zumindest 45 mm auf. Der Rußpunkt liegt bevorzugt bei zumindest 50 mm, zumindest 55 mm, zumindest 60 mm, oder mehr als 60 mm.

[0043] Zusätzlich zu den Bestandteilen A, B und optional C kann der Ottokraftstoff einen optionalen Bestandteil D

enthalten, wobei die Summe der Bestandteile A, B, C und D 100 Gew.-% beträgt. Der Bestandteil D ist nicht notwendigerweise ein Reinstoff und kann ein Stoffgemisch sein. Der Gehalt des Bestandteils D ist 10 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 5 Gew.-% oder weniger und besonders bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger.

[0044] Der Bestandteil D ist ein zusätzlicher Bestandteil und enthält somit selbstredend keines aus Dimethylcarbonat, Methylformiat, Dimethoxymethan, Ethanol und Methanol. Der Bestandteil D ist ebenso wie der Bestandteil C optional; er kann also auch nicht vorhanden sein (Gehalt von 0 Gew.-%).

[0045] Der Bestandteil D kann Hilfsstoffe bzw. Zusatzstoffe bzw. Funktionsadditive enthalten. Darunter fallen beispielsweise Oxidationsinhibitoren, Rostschutzmittel, Schmiermittel und auch Farbstoffe, die teilweise hochviskos sind oder als Feststoffe vorliegen. So können zur Erhöhung der Schmierfähigkeit und der Hydrolysebeständigkeit Polyalkylenglykolether (PAGE) in Form von hochmolekularen Mischpolymerisaten aus Polyethylenglykol- (50-90 Gew.-%) Polypropylenglykol- (10-50 Gew.-%) -Alkylethern in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-% zugesetzt werden. Handelsübliche Vertreter sind z. B. Synalox 40-D700 (Hersteller: Dow Chemical Co; Mischpolymerisat aus Polyethylenglykol- 60 Gew.-% Polypropylenglykol- 40 Gew.-% -Ether) und Ucon 75-H-450 (Hersteller: Dow Chemical Co; Mischpolymerisat aus Polyethylenglykol- 75 Gew.-% Polypropylenglykol- 25 Gew.-% -Ether), welche vorzugsweise unter Verwendung von Ethylenglykol verethert werden.

[0046] Der Bestandteil D kann ebenso Verunreinigungen, wie etwa Wasser enthalten. Durch die hohe Löslichkeit von Wasser in dem vorliegenden Ottokraftstoff besteht, insbesondere bei Anwesenheit des Bestandteils C, keine Gefahr einer Wasserabscheidung. Dies gilt auch für Temperaturen bis -25 °C und teilweise darunter. Es wurden in den Beispielen unter Verwendung des Bestandteils C keine Eisabscheidungen bei Wasserkonzentrationen von max. 2 Vol.-% beobachtet. Da insbesondere Wasser die Hydrolyseneigung erhöht, liegt der Gehalt an Wasser bevorzugt bei 4,0 Vol.-% oder darunter, weiter bevorzugt bei 2,0 Vol.-% oder darunter, bei 1,0 Vol.-% oder darunter, bei 0,5 Vol.-% oder darunter, bei 0,2 Vol.-% oder darunter oder bei 0,1 Vol.-% oder darunter. Ebenso kann der Bestandteil D weitere Brennstoffe enthalten, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (oder Gemische davon), einen konventionellen Ottokraftstoff und/oder einen erneuerbaren Kraftstoff.

[0047] Besonders bevorzugt ist es, wenn der Gehalt an Methanol 0,17 Gew.-% oder weniger beträgt, der Gehalt an Wasser 0,2 Gew.-% oder weniger beträgt, der Gehalt an C3 und C4 Oxygenaten (z. B. Aceton und Methyl-Ethyl-Keton) 0,3 Gew.-% oder weniger beträgt, und/oder der Gehalt an Kohlenwasserstoffen (Gesamtgehalt) 0,1 Gew.-% oder weniger beträgt.

[0048] In dem Ottokraftstoff der vorliegenden Erfindung ist der Gehalt des Bestandteils D begrenzt. Die Erfinder fanden zwar heraus, dass auch ein Kraftstoff, der größere Mengen eines Bestandteils D enthält (z. B. auch ein Gemisch des vorliegenden Kraftstoffs mit Benzin und/oder - weniger geeignet - Diesel in beliebigen Mischverhältnissen), eine Absenkung der Rußbildungsneigung zur Folge hat. Allerdings haben es sich die Erfinder zum Ziel gesetzt, einen möglichst rußfreien Kraftstoff zu entwickeln. Daher ist der Anteil eines Bestandteils D begrenzt und insbesondere Bestandteile (D) mit C-C-Bindungen sollten lediglich in geringen Mengen enthalten sein.

[0049] Der Ottokraftstoff enthält bevorzugt zumindest 10 Vol.-% des Bestandteils A. Weiter beträgt der Gehalt des Bestandteils A (DMC) bevorzugt zumindest 20 Vol.-%, zumindest 25 Vol.-%, zumindest 30 Vol.-%, zumindest 35 Vol.-%, zumindest 40 Vol.-% oder zumindest 45 Vol.-%. Der Gehalt des Bestandteils A beträgt bevorzugt höchstens 90 Vol.-%, höchstens 80 Vol.-%, höchstens 75 Vol.-%, höchstens 70 Vol.-%, höchstens 65 Vol.-% oder höchstens 60 Vol.-%.

[0050] Der Bestandteil A zeigt gute Verbrennungseigenschaften und zeichnet sich durch eine fast perfekte Umweltverträglichkeit aus. Es ist daher bevorzugt, dass dieser Bestandteil den größten Anteil (Vol.-%) aller Einzelbestandteile darstellt (d. h. keiner der einzelnen Bestandteile B, C und D ist in einer größeren Menge (Vol.-%) als der Bestandteil A enthalten).

[0051] Falls nicht anders angegeben, beziehen sich alle Prozentangaben ("%") auf "Volumen-%" (v/v). Die Volumina werden bei einer Temperatur von 15 °C bestimmt. Falls nicht anders angegeben beziehen sich Prozentangaben auf die Zusammensetzung (z. B. den Ottokraftstoff) als Ganzes.

[0052] Der Bestandteil B, insbesondere Methylformiat, kann vergleichsweise kostengünstig hergestellt werden. Der Ottokraftstoff enthält zumindest 30 Vol.-% und höchstens 40 Vol.-% des Bestandteils B. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 35 ± 2 Vol.-%, insbesondere, wenn der Bestandteil B aus MF besteht.

[0053] Der Bestandteil B trägt durch seinen vergleichsweise hohen Dampfdruck maßgeblich zur Ausbildung einer Fettdampflocke (Vermeidung der Explosionsgefahr) über dem Kraftstoff bei und verleiht dem Kraftstoff eine zufriedenstellende Kaltstartfähigkeit. So steigt der Dry Vapor Pressure Equivalent (DVPE) - Wert (bei 37,8 °C) von 10,8 kPa bei Dimethylcarbonat auf 39,5 kPa (20 Vol.-% MF) bzw. 49,9 kPa (30 Vol.-% MF) bei den Mischungen von Dimethylcarbonat und Methylformiat (MF). Ferner wird durch Mischung des C1-Esters Methylformiat (MF) mit Dimethylcarbonat (DMC) eine für einen Kraftstoff wünschenswerte Kältebeständigkeit erreicht. Die Mischung bleibt selbst bei Abkühlung auf -25 °C flüssig. Es wird keine feste Phase ausgebildet (siehe Fig.3).

[0054] Zusätzlich zu MF kann auch Dimethoxymethan (DMM) zur Erhöhung des Dampfdrucks und zur Verringerung des Schmelzpunktes herangezogen werden. Die Wirkung von DMM zur Verringerung des Schmelzpunkts der Mischung ist allerdings nicht so ausgeprägt wie die von MF, weshalb eine Zumischung von Bestandteil D angeraten ist, wenn

vorwiegend oder ausschließlich DMM als Bestandteil B verwendet wird. Zudem liegen die Herstellungskosten von DMM über denen von MF. Somit bezieht sich die Erfindung auf Mischungen, die zumindest MF beinhalten. Allerdings ist DMM in der Lage, die Oktanzahl des Kraftstoffs zu verringern. Dies kann vorteilhaft sein, um die für handelsübliche Kraftstoffe gängigen Werte von 90 bis 100 (ROZ) zu erreichen, da sowohl DMC als auch MF Oktanzahlen von deutlich über 100 aufweisen.

[0055] Bevorzugt enthält der Ottokraftstoff zumindest 2 Vol.-%, weiter bevorzugt zumindest 3 Vol.-%, zumindest 4 Vol.-%, oder zumindest 5 Vol.-% des Bestandteils C. Ebenso enthält der Ottokraftstoff bevorzugt höchstens 20 Vol.-%, weiter bevorzugt höchstens 15 Vol.-%, höchstens 10 Vol.-%, höchstens 8 Vol.-% oder höchstens 6 Vol.-%, des Bestandteils C. Insbesondere kann der Gehalt des Bestandteils C in einem Bereich von 0 bis 12 Vol.-%, bevorzugt 0 bis 10 Vol.-% liegen.

[0056] Der Bestandteil C kann nicht nur zu einer weiteren Verringerung des Schmelzpunktes der Mischung beitragen, sondern verleiht dem Ottokraftstoff zudem Langzeitstabilität. Speziell ist sowohl Ethanol (EtOH) als auch Methanol (MeOH) in der Lage, eine Hydrolyse von Methylformiat (MF) zu mindern oder zu verhindern. In Mischungen von Dimethylcarbonat, Methylformiat und einem oder beiden aus Methanol und Ethanol ist es bevorzugt, dass das Verhältnis (Menge an Methylformiat : Gesamtmenge an Methanol und Ethanol) in einem Bereich von 5:1 bis 2:1 liegt, bevorzugt in einem Bereich von 9:2 oder darunter, oder 4:1 oder darunter, ebenso bevorzugt 3:1 oder höher oder 7:2 oder höher.

[0057] Der Ottokraftstoff kann den Bestandteil C bevorzugt in einer Menge von 0 bis 10 Vol.-% enthalten, einschließlich der Möglichkeit, dass der Bestandteil C nicht vorhanden ist. Speziell in nicht korrosionsgefährdeten Umgebungen (z. B. bei Verwendung nicht/wenig korrodierender Werkstoffe) ebenso wie in Mischungen mit geringem Wassergehalt (z. B. 0,10 Vol.-% und darunter) kann der Gehalt des Bestandteils auch gering sein oder der Bestandteil C kann entfallen.

[0058] Es ist wünschenswert, dass der Ottokraftstoff höchstens 10,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 5,0 Vol.-%, höchstens 3,0 Vol.-%, höchstens 2,0 Vol.-%, höchstens 1,0 Vol.-%, höchstens 0,1 Vol.-% oder höchstens 100 ppm (v/v) Kohlenwasserstoffe enthält. Kohlenwasserstoffe können als Bestandteil D enthalten sein. Es ist jedoch bevorzugt, den Gehalt an Kohlenwasserstoffen gering zu halten. Besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe nicht oder lediglich als unvermeidbare Verunreinigungen vorhanden. Kohlenwasserstoffe, die in der Petrochemie üblicherweise eingesetzt werden, neigen zu Verdunstung und belasten somit die Umwelt. Zudem tragen übliche Kohlenwasserstoffe bei der Verbrennung erheblich zur Rußpartikelbildung bei. Überraschenderweise wurde gefunden, dass in den Gemischen der vorliegenden Erfindung bereits geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen einen deutlichen Anstieg der Rußpartikelbildung zur Folge haben.

[0059] Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kohlenwasserstoffe Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

[0060] Zudem ist es besonders wünschenswert, dass der Ottokraftstoff höchstens 0,5 Vol.-%, höchstens 0,2 Vol.-%, höchstens 0,1 Vol.-% oder höchstens 100 ppm (v/v) Aromaten enthält. Im Sinne der Erfindung sind Aromaten alle Verbindungen mit zumindest einem aromatischen Ring und umfassen somit optional substituierte Kohlenwasserstoff-basierte Aromaten ebenso wie optional substituierte Heteroaromaten. Ein möglichst geringer Anteil an Aromaten ist sowohl im Hinblick auf die direkte Umwelt- und Gesundheitsgefährdung als auch im Hinblick auf die Rußpartikelbildung bei der Verbrennung wünschenswert.

[0061] In der vorliegenden Erfindung liegt der Gesamtgehalt an Dimethoxymethan (DMM) in dem Ottokraftstoff bevorzugt bei höchstens 40 Vol.-%, insbesondere bevorzugt bei höchstens 30,0 Vol.-%, höchstens 25,0 Vol.-%, höchstens 20,0 Vol.-%, höchstens 15,0 Vol.-%, höchstens 10,0 Vol.-% oder höchstens 8,0 Vol.-%. Dimethoxymethan kann zur Einstellung der Oktanzahl und zur Erhöhung des Dampfdrucks vorteilhaft eingesetzt werden. Allerdings ist DMM in der Herstellung derzeit teurer als Methylformiat, so dass der Anteil an DMM bereits aus wirtschaftlichen Erwägungen eher gering gehalten werden sollte. Zudem sollte bei Verwendung von DMM als Bestandteil B (d. h. ohne Verwendung von MF) zusätzlich der Bestandteil C (bevorzugt in einer Menge von zumindest 5 Vol.-%, weiter bevorzugt zumindest 10 Vol.-%, zumindest 15 Vol.-% oder zumindest 20 Vol.-%) eingesetzt werden.

[0062] Als besonders vorteilhaft haben sich Ottokraftstoffe erwiesen, die die Bestandteile A und B, ggf. C (und optional einen weiteren Bestandteil D) in den folgenden Bereichen aufweisen:

- 35-65 Vol.-% des Bestandteils A, 20-45 Vol.-% des Bestandteils B und 10-20 Vol.-% des Bestandteils C, wobei erfindungsgemäß zumindest 30 Vol.-% und höchstens 40 Vol.-% des Bestandteils B enthalten sind
- 45-60 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-% des Bestandteils B und 10-15 Vol.-% des Bestandteils C
- 50-60 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-% des Bestandteils B und 10-15 Vol.-% des Bestandteils C
- 50-60 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-% des Bestandteils B und 10-15 Vol.-% des Bestandteils C
- 60-70 Vol.-%, bevorzugt 63-67 Vol.-% des Bestandteils A und 30-40 Vol.-%, bevorzugt 33-37 Vol.-% des Bestandteils B
- 55-65 Vol.-%, bevorzugt 58-62 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-%, bevorzugt 33-37 Vol.-% des Bestandteils B und 1-9 Vol.-%, bevorzugt 3-7 Vol.-% des Bestandteils C
- 50-60 Vol.-%, bevorzugt 63-67 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-%, bevorzugt 33-37 Vol.-% des Bestandteils

B und 5-15 Vol.-%, bevorzugt 8-12 Vol.-% des Bestandteils C

- 55-65 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-% des Bestandteils B und 0-10 Vol.-% des Bestandteils C
- 55-65 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-% des Bestandteils B und 2-10 Vol.-% des Bestandteils C
- 55-65 Vol.-% des Bestandteils A, 30-40 Vol.-% des Bestandteils B und 3-7 Vol.-% des Bestandteils C

[0063] Gewisse Mindestmengen der Bestandteile B und ggf. C sowie ein hoher Anteil des Bestandteils A, wie diese durch die obigen Zusammensetzungen definiert sind, erlauben es, dass der Ottokraftstoff gewisse Mindestanforderungen an Beständigkeit (Langzeitstabilität), Korrosionsfestigkeit, Dampfdruck und Kältebeständigkeit erfüllt.

[0064] In der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Ottokraftstoffe bevorzugt, die 0-40 Vol.-% (bevorzugt 5-40 Vol.-%) Ethanol enthalten.

[0065] In der vorliegenden Erfindung weist der Ottokraftstoff bevorzugt einen Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer direkten C-C-Bindung, mit Ausnahme von Ethanol, von höchstens 10,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 5,0 Vol.-%, höchstens 2,5 Vol.-%, höchstens 1,0 Vol.-%, höchstens 0,5 Vol.-%, höchstens 0,2 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% oder höchstens 100 ppm (v/v) auf. Der Gehalt berechnet sich aus dem Gehalt an Verbindungen mit zumindest einer direkten C-C-Bindung abzüglich des Gehalts an Ethanol. Im Sinne der Erfindung umfasst eine direkte C-C-Bindung jede direkte Bindung zweier Kohlenstoffatome, z. B. eine C-C-Einfachbindung, eine C-C-Doppelbindung oder eine C-C-Dreifachbindung. Aufgrund einer starken Neigung zur Rußbildung sind insbesondere Verbindungen mit C-C-Mehrfachbindungen zu vermeiden.

[0066] Der Ottokraftstoff besteht bevorzugt im Wesentlichen aus den Bestandteilen A, B und ggf. C. Insbesondere beträgt die Summe der Menge der Bestandteile A, B und C bevorzugt zumindest 95 Vol.-%, besonders bevorzugt zumindest 97 Vol.-%, zumindest 98 Vol.-%, zumindest 99 Vol.-% oder 100 Vol.-%. Ein Kraftstoff, der vornehmlich die genannten Bestandteile enthält kann als e-fuel hergestellt werden, also vollständig oder nahezu vollständig aus wiederverwertetem CO₂ und nachhaltig produziertem H₂. Zudem neigt ein solcher Kraftstoff kaum zur Rußbildung und ist daher aus Sicht der Umweltverträglichkeit in mehrfacher Hinsicht vorteilhaft.

[0067] In dem Ottokraftstoff enthält der Bestandteil C bevorzugt zumindest 50 Vol.-%, insbesondere bevorzugt zumindest 70 Vol.-%, zumindest 80 Vol.-%, zumindest 90 Vol.-%, zumindest 95 Vol.-%, zumindest 97 Vol.-% oder zumindest 99 Vol.-% Ethanol. Je höher der Ethanolanteil des Bestandteils C ist, desto geringer kann der Gehalt an Methanol ausfallen. Dies trägt dazu bei, die Gesundheitsschädlichkeit des Kraftstoffs zu verringern.

[0068] Ebenso kann der Bestandteil B zumindest 70 Vol.-%, zumindest 80 Vol.-%, zumindest 90 Vol.-%, zumindest 95 Vol.-%, zumindest 97 Vol.-%, zumindest 99 Vol.-% oder 100 Vol.-% Methylformiat enthalten. Methylformiat ist sehr kostengünstig herstellbar und daher als Bestandteil B bevorzugt.

[0069] Der Gesamtgehalt an Methanol in dem Ottokraftstoff beträgt höchstens 1,75 Vol.-%, bevorzugt höchstens 1,20 Vol.-%, höchstens 1,00 Vol.-%, höchstens 0,70 Vol.-%, höchstens 0,50 Vol.-%, höchstens 0,20 Vol.-%, höchstens 0,15 Vol.-% oder höchstens 0,10 Vol.-%. Nach der gegenwärtig gültigen GHS-Kennzeichnungspflicht können die Gefahrensymbole GHS06 und GHS08 für Mischungen mit einem Gehalt von 1,75% Methanol und darunter entfallen. Ein solcher Kraftstoff muss daher derzeit nicht mit diesen potenziell abschreckenden Gefahrstoffsymbolen gekennzeichnet werden. Obwohl Methanol sich als Ottokraftstoff gut eignet und auch höhere Mengen an Methanol die motorischen Eigenschaften des Ottokraftstoffs der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich verschlechtern würden, soll der Kraftstoff der vorliegenden Erfindung einen Methanolgehalt (Gesamtgehalt) von 1,75 Vol.-% haben, um eine Gesundheitsschädigung und eine entsprechenden Kennzeichnung nach Möglichkeit zu vermeiden. Im Hinblick auf zukünftige Verschärfungen der Kennzeichnungspflicht aber auch im Hinblick auf den Schutz der Anwender sind allerdings auch geringere Mengen an Methanol zu bevorzugen.

[0070] Diesbezüglich ist anzumerken, dass handelsübliches technisches Methylformiat (Reinheit 97 %) ca. 3 % Methanol enthält. Dieses kann also in Mischungen mit ca. 58 Vol.-% Methylformiat und darunter direkt eingesetzt werden, um den Grenzwert eines Gesamtmethanolgehalts von 1,75 Vol.-% einzuhalten. Falls eine deutliche Verringerung des Methanolgehalts angestrebt wird, so muss das Methylformiat von Methanol befreit werden. Diesbezüglich fanden die Erfinder heraus, dass durch Destillation vergleichsweise einfach Methylformiat (99,9 %) mit max. 0,1 % Methanol erhalten werden kann.

[0071] Als der Bestandteil C wird bevorzugt absolutes Ethanol (99,6 %) eingesetzt. Methanol kann dennoch als unvermeidbare Verunreinigung enthalten sein (z. B. aus der Zugabe von Methylformiat oder als Verunreinigung des Ethanol an sich; absolutes Ethanol als Mischkomponente für konventionelle Ottokraftstoffe enthält max. 0,1 % Methanol).

[0072] Der Ottokraftstoff weist bevorzugt eine Flüchtigkeitskennziffer (VLI) von 1150 oder weniger auf. Der Vapour Lock Index (VLI, deutsch: Flüchtigkeitskennziffer) berechnet sich aus dem Dry Vapour Pressure Equivalent (DVPE, deutsch: Dampfdruck), gemessen nach DIN EN 13016-1 bei 37,8 °C in kPa und der verdampften Menge bei 70 °C (E70), gemessen nach DIN EN ISO 3405 in % (v/v) gemäß folgender Formel: $VLI = 10 \cdot DVPE + 7 \cdot E70$. Der VLI ist eine Kennzahl zum Beschreiben der Eignung eines Kraftstoffs für bestimmte klimatische Verhältnisse (vor Allem in der Übergangszeit). Ein VLI von 1150 oder weniger stellt sicher, dass der Kraftstoff bei Lagerung (z. B. im Tank) in der Übergangszeit nicht übermäßig verdunstet.

[0073] Der Ottokraftstoff weist bevorzugt ein DVPE von 90 kPa oder weniger auf. Dieser Wert ist vornehmlich für Winterkraftstoffe vorteilhaft. Im Sommer sollte ein DVPE von 60 kPa nicht überschritten werden. In beiden Fällen sollte der Kraftstoff einen E70 Wert von 52 Vol.-% oder weniger aufweisen. Speziell ist es bevorzugt, dass der Ottokraftstoff der vorliegenden Erfindung die Erfordernisse eines Winterkraftstoffs nach DIN EN 228 (Stand: 2017-08) und/oder eines Sommerkraftstoffs nach DIN EN 228 (Stand: 2017-08) erfüllt.

[0074] Zum Sicherstellen einer ausreichenden Niedertemperatureignung sollte der Ottokraftstoff bevorzugt eine Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP) von -20 °C oder darunter aufweisen. Die CFPP ist stärker bevorzugt -25 °C oder darunter, -30 °C oder darunter, -35 °C oder darunter oder -40 °C oder darunter. Je nach Anwendungsgebiet (z. B. für Sommerkraftstoffe) sind auch höhere Werte zulässig, beispielsweise 0 °C und darunter oder -10 °C und darunter.

[0075] Der Cold Filter Plugging Point (CFPP, deutsch: Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit oder Filtrierbarkeitsgrenze) beschreibt die Temperatur in °C, bei der ein Prüffilter nach EN 116 verstopft. Das Messverfahren stammt aus der Charakterisierung von Dieselmotoren und wird für konventionelle Ottokraftstoffe normalerweise nicht angewendet. Es ist jedoch bei den vorliegenden Stoffgemischen sinnvoll und nötig, um zuverlässige Aussagen treffen zu können. Ebenso ist es bevorzugt, wenn der Ottokraftstoff bei einer Temperatur von -25 °C noch flüssig ist, d. h. dass bei dieser Temperatur keine festen Bestandteile beobachtet werden.

[0076] Die vorliegende Erfindung betrifft zudem die Verwendung des oben beschriebenen Ottokraftstoffs als Kraftstoff für den Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung.

[0077] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenso ein Verfahren zur Herstellung eines Ottokraftstoffs, umfassend das Mischen von Dimethylcarbonat mit zumindest einem aus Methylformiat und Dimethoxymethan sowie optional mit zumindest einem aus Ethanol und Methanol und ferner optional mit weiteren Bestandteilen. Die Mischbestandteile können dabei die oben beschriebenen Verunreinigungen enthalten. Speziell kann Methylformiat Methanol als Verunreinigung enthalten und Ethanol kann Methanol und Wasser als Verunreinigung enthalten. Ebenso kann Ethanol vergällt eingesetzt werden und somit die nach EN15376 erlaubten Vergällungsmittel (Isobutanol, Isopropanol, Bitrex, Methyl-t-butylether, Ethyl-t-butylether) enthalten.

[0078] Bevorzugt wird bei dem Mischen kein Methanol zugegeben. Speziell bedeutet dies, dass Methanol nicht absichtlich zugegeben wird, sondern allenfalls als Verunreinigung eingebracht wird.

[0079] Das Verfahren kann ebenso das Einmischen von weiteren Bestandteilen enthalten. Diese Bestandteile entsprechen dem Bestandteil D der obigen Mischung und die Zugabemengen sind demgemäß bevorzugt entsprechend dem jeweiligen oben angegebenen Gehalt in der Mischung. Insbesondere stellt das Verfahren bevorzugt einen Ottokraftstoff wie oben definiert her.

[0080] Der Ottokraftstoff der vorliegenden Erfindung kann überwiegend über die C1-Chemie aus nachhaltig gewonnenen Materialien hergestellt werden. Zudem verbrennt der Kraftstoff unter geringer Rußpartikelbildung, was ihn insbesondere im Hinblick auf die Smogbildung und Feinstaubbelastung interessant macht.

Beispiele

[0081] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert. Es ist anzumerken, dass die Beispiele lediglich Ausführungsformen der Erfindung darstellen und die Erfindung nicht auf diese speziellen Ausführungsformen begrenzt ist. Nichtsdestotrotz können insbesondere die Zusammensetzungen und auch die Mengen einzelner Bestandteile, die in den Beispielen offenbart sind, herangezogen werden, um gemeinsam mit breiteren Definitionen in der allgemeinen Beschreibung neue Zusammensetzungsbereiche zu ergeben.

Beispiele 1:

[0082] Zusammensetzung aus Dimethylcarbonat (DMC, in den Fig. "C", Reinheit $\geq 99,8\%$), Methylformiat (MF, in den Fig. "F", Reinheit $> 97\%$, Rest Methanol) und ggf. Ethanol (EtOH, in den Fig. "E", Reinheit 99%) wurden durch Vermischen der Bestandteile in den in Tabelle 2 gezeigten Mengenverhältnissen (Vol.-%) hergestellt und deren Eigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt ("—" zeigt an, dass der betreffende Wert nicht bestimmt wurde).

Tabelle 2-1:

		C45F35E20	C55F35E10	C60F35E5	C65F35
Sauerstoffgehalt	Gew.-%	49,75	51,62	52,56	53,5
Unterer Heizwert	kWh/kg	5,00	4,695	4,54	4,39
Luftbedarf, stöchiom.	kg/kg	5,53	5,08	4,86	4,64
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	975,0	1011	1024	1041

(fortgesetzt)

		C45F35E20	C55F35E10	C60F35E5	C65F35
Energiedichte bei 15 °C	kWh/l	4,88	4,75	4,64	4,57
CFPP	°C	-54	-45	-35	-33
Verdampfungswärme	kWh/kg	0,1481	0,1344	0,1276	0,1207
Flammpunkt	°C	-13	-13	-10	-9
ROZ/MOZ	-	>110/100	>110/100	>110/100	>110/100
Oberfl.spänn. bei 20 °C	mN/m	25,8	26,0	25,8	25,7
Kin. Viskosität bei 20 °C	mm ² /s	0,578	0,568	0,473	0,472
DVPE bei 37,8 °C	kPa	60	59,8	59,2	57,2
E70, verdampft bei 70 °C	Vol.-%	56,2	51	46,8	43,3
Vapour Lock Index (VLI)	-	993	955	920	875
Mittlere Molare Masse	g/mol	70,767	75,168	77,368	79,577

[0083] Wie aus Tabelle 2-1 ersichtlich, zeigt die Mischung C60F35E5 besonders gute Eigenschaften bezüglich DVPE und E70. Generell liegen die Flammpunkte aller Mischungen mit minimal -13°C höher als die von Benzin (Flammpunkt: < -25°C) und bieten dadurch etwas mehr Sicherheit bezüglich unerwünschter Entflammung.

Tabelle 2-2:

		C50F50	C50F40E10	C55F40E5	C60F40
Sauerstoffgehalt	Gew.-%	53,5	51,62	52,56	53,5
Unterer Heizwert	kWh/kg	4,39	4,695	4,54	4,39
Luftbedarf, stöchiom.	kg/kg	4,64	5,08	4,86	4,64
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	1027	1007	1022	1036
Energiedichte bei 15 °C	kWh/l	--	4,72	4,64	--
CFPP	°C	< -40	-52	< -40	< -30
Flammpunkt	°C	-15	-13	-13	-12
Kin. Viskosität bei 20 °C	mm ² /s	--	0,555	0,464	--
DVPE bei 37,8 °C	kPa	73,6	65,1	63,8	64,9
E70, verdampft bei 70 °C	Vol.-%	61,2	58,9	50,3	50,9
Vapour Lock Index (VLI)	-	1164	1063	990	1005

Beispiel 2:

[0084] Es wurden Zusammensetzungen analog zu Beispiel 1 hergestellt und bezüglich ihrer Hydrolysebeständigkeit und ihrer Korrosionsneigung untersucht. Dazu wurden die Proben mit Wasser versetzt, so dass der Gesamtgehalt an Wasser 2 Vol.-% betrug. Anschließend wurden die Proben gemeinsam mit einer Schraubenfeder (Werkstoff gem. EN 10270-1 Typ SH) in einem geschlossenen Glasgefäß bei 50 °C für 4 Wochen gelagert.

[0085] Die Schraubenfeder wurde nach den 4 Wochen begutachtet und bei Abwesenheit sichtbarer Korrosion (her-
 vorgerufen durch bei der Hydrolyse entstandene Ameisensäure) wurde die Probe als "bestanden" bewertet. Die mit
 "bestanden" gewerteten Proben können somit als hochgradig hydrolysebeständig angesehen werden, da die extremen
 Bedingungen der Prüfung im realen Betrieb nicht zu erwarten sind. Speziell liegt der Wassergehalt üblicher Ottokraftstoffe
 gewöhnlich unter 0,1 Vol.-% (üblicherweise zwischen 600 und 800 ppm (m/m)).

[0086] Die Ergebnisse sind in einem Dreikomponentendiagramm nach Gibbs (Fig. 1) gezeigt, wobei ein leeres Dreieck
 für "bestanden" steht und ein gefülltes Dreieck für "nicht bestanden" steht.

[0087] Es wurde herausgefunden, dass eine optimale Hydrolysebeständigkeit mit einem Ethanolgehalt von 10 Vol.-%

% sichergestellt werden kann, soweit der Gehalt an Methylformiat 40 Vol.-% nicht übersteigt. Die binären Mischungen C50F50 und C60F40 besitzen eine etwas verminderte Hydrolysestabilität (erste geringe Korrosionserscheinungen nach 1 Woche, nach 3 Wochen deutlich sichtbare Rostbildung unter den Messbedingungen).

Beispiel 3:

[0088] Es wurden Zusammensetzungen analog zu Beispiel 1 hergestellt und bezüglich ihres Dampfdrucks untersucht.

[0089] Die Ergebnisse sind in einem Dreikomponentendiagramm nach Gibbs (Fig. 2) gezeigt, wobei ein leeres Viereck für einen Dampfdruck (DVPE bei 37,8 °C) von 45-60 kPa steht (wie von EN 228 Klasse A für Sommerkraftstoffe gefordert; als "bestanden" bezeichnet) und ein gefülltes Viereck für einen Dampfdruck von 60-90 kPa (EN 228 Klasse D1) steht.

[0090] Der Ottokraftstoff kann also so eingestellt werden, dass er sich sowohl für den Einsatz im Sommer als auch im Winter und in der Übergangszeit eignet.

Beispiel 4:

[0091] Es wurden Zusammensetzungen analog zu Beispiel 1 hergestellt und bezüglich ihrer Kältebeständigkeit untersucht.

[0092] Die Ergebnisse sind in einem Dreikomponentendiagramm nach Gibbs (Fig. 3) gezeigt, wobei ein leerer Kreis für eine Kältebeständigkeit von -25 °C oder weniger steht (Feststoffe, d. h. das Auftreten einer festen Phase bzw. teilweises Einfrieren, werden in der Mischung bereits oberhalb bzw. bei einer Temperatur von -25 °C beobachtet) und ein gefüllter Kreis für eine Kältebeständigkeit von mehr als -25 °C steht (bei einer Temperatur von -25 °C - oder darunter - werden keine Feststoffe in der Mischung beobachtet).

[0093] Es zeigt sich, dass eine exzellente Kältebeständigkeit über einen weiten Zusammensetzungsbereich gegeben ist.

[0094] Die Daten der Fig. 1 bis 3 sind in Fig. 4 zusammengefasst, wobei nur mit "bestanden" gewertete Datenpunkte gezeigt sind. Dabei stellt ein Kreis die Kältebeständigkeit dar, ein Kreuz stellt die Hydrolysebeständigkeit dar und ein Viereck stellt einen Dampfdruckbereich von 45-60 kPa dar.

[0095] Die in Fig. 1 bis 4 gezeigten Zusammensetzungen weisen enthalten die Bestandteile DMC ("C"), MF ("P") und EtOH ("E") jeweils in Abstufungen von ganzen 5,0 Vol.-%, also z. B. 0 %, 5,0 %, 10,0 %, 15,0 % usw.

Beispiel 5:

[0096] Analog zu Beispiel 1 wurde eine Zusammensetzung aus 50 Vol.-% DMC, 40 Vol.-% DMM und 10 Vol.-% EtOH (DMC50-DMM40-EtOH10) angefertigt. Die Mischung wies eine Kältebeständigkeit von mindestens -25 °C auf (d. h. bei -25 °C wurden noch keine festen Bestandteile beobachtet, CFPP liegt bei -40°C). Der Flammpunkt beträgt -16°C. Obwohl der DVPE bei 37,8°C mit ca. 45 kPa recht niedrig liegt, wird mit 54,2% ein relativ hoher E70-Wert gefunden. Die Eigenschaften der Zusammensetzung von Beispiel 5 sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:

Dichte bei 15 °C	kg/m ³	965
CFPP	°C	-40
DVPE bei 37,8 °C	kPa	44,6
E70, verdampft bei 70 °C	Vol.-%	54,2
Vapour Lock Index (VLI)	-	825

Beispiel 6:

[0097] Zur Untersuchung der Rußpartikelbildung wurde ein ausgewählter Ottokraftstoff der vorliegenden Erfindung, nämlich DMC60-MF35-EtOH5 (60 Vol.-% DMC, 35 Vol.-% MF, 5 Vol.-% EtOH), sowie mehrere Mischungen von DMC mit einem konventionellen E5 Ottokraftstoff gemäß EN 228 zubereitet. Der Rußpunkt wurde nach ASTM D 1322 (2015) bestimmt. Je höher der Rußpunkt liegt, desto geringer ist die Rußbildung. Ab einem Rußpunkt von über 60 mm wird angenommen, dass keine Rußpartikelbildung stattfindet. In solch einem Fall können Spuren Mengen an Ruß in den Verbrennungsgasen durch eine gelbe Flammfärbung erkannt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4:

Probe Nr.	Zusammensetzung	Rußpunkt (mm)
1	E5 Ottokraftstoff (EN 228)	14
2	E5 Ottokraftstoff (EN 228) + 20 Vol.-% DMC	14
3	E5 Ottokraftstoff (EN 228) + 50 Vol.-% DMC	22
4	E5 Ottokraftstoff (EN 228) + 80 Vol.-% DMC	24
5	DMC60-MF35-EtOH5	>60

[0098] Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass bereits eine Beimischung von 50 Vol.-% DMC zu konventionellem Kraftstoff eine deutliche Verringerung der Rußbildungsneigung mit sich bringt. Aus weiteren Versuchen (nicht gezeigt) wurde gefunden, dass dieser Effekt durch die Anwesenheit von EtOH, MeOH, MF und/oder DMM nicht oder nicht wesentlich verschlechtert wird. Allenfalls bei Beimischung von mehr als 10 Vol.-% EtOH (vergällt) lässt sich eine Verringerung des Effekts feststellen. Bei der erfindungsgemäßen Probe Nr. 5 konnte mit dem verwendeten Verfahren keine Rußbildung nachgewiesen werden.

Patentansprüche

- Ottokraftstoff, der aus den folgenden Bestandteilen A und B, optional dem folgenden Bestandteil C und optional bis zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Bestandteile D besteht, wobei die Summe der Gehalte der Bestandteile A, B, C und D 100 Gew.-% beträgt:
 - Bestandteil A: Dimethylcarbonat
 - Bestandteil B: Methylformiat oder ein Gemisch aus Methylformiat und Dimethoxymethan, wobei der Bestandteil B zumindest 50 Vol.-% Methylformiat enthält
 - Bestandteil C: Ethanol, Methanol oder ein Gemisch aus Ethanol und Methanol, wobei der Gesamtgehalt an Methanol in dem Ottokraftstoff höchstens 1,75 Vol.-% beträgt, der Ottokraftstoff zumindest 40 Vol.-% und höchstens 70 Vol.-% des Bestandteils A enthält, der Ottokraftstoff zumindest 30 Vol.-% und höchstens 40 Vol.-% des Bestandteils B enthält.
- Ottokraftstoff nach Anspruch 1, wobei der Gehalt des Bestandteils D 5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger beträgt.
- Ottokraftstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Gesamtgehalt an Methanol in dem Ottokraftstoff höchstens 1,00 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,50 Vol.-%, höchstens 0,20 Vol.-% oder höchstens 0,10 Vol.-% beträgt.
- Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, der eine Flüchtigkeitskennziffer (VLI) von 1150 oder weniger aufweist, wobei die Flüchtigkeitskennziffer berechnet wird aus dem Dry Vapour Pressure Equivalent, DVPE, gemessen nach DIN EN 13016-1 bei 37,8 °C in kPa, und der verdampften Menge bei 70 °C, E70, gemessen nach DIN EN ISO 3405 in %(v/v), gemäß folgender Formel: $VLI = 10 \cdot DVPE + 7 \cdot E70$.
- Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, der ein DVPE, gemessen nach DIN EN 13016-1 bei 37,8 °C, von 90 kPa oder weniger, bevorzugt 60 kPa oder weniger aufweist.
- Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Bestandteil B zumindest 70 Vol.-%, zumindest 80 Vol.-%, zumindest 90 Vol.-%, zumindest 95 Vol.-%, zumindest 97 Vol.-%, zumindest 99 Vol.-% oder 100 Vol.-% Methylformiat enthält.
- Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, der zumindest 45 Vol.-%, und höchstens 65 Vol.-% des Bestandteils A enthält.
- Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, der eine Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP) nach EN 116 von -20 °C oder darunter, bevorzugt -25 °C oder darunter, -30 °C oder darunter, -35 °C oder darunter, oder -40 °C oder darunter aufweist.

9. Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, der 0 bis 10 Vol.-% des Bestandteils C enthält.
10. Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, der höchstens 1,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 100 ppm (v/v) Kohlenwasserstoffe enthält.
11. Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Gesamtgehalt an Verbindungen mit einer direkten C-C-Bindung, mit Ausnahme von Ethanol, höchstens 10,0 Vol.-%, bevorzugt höchstens 5,0 Vol.-%, höchstens 2,5 Vol.-%, höchstens 1,0 Vol.-%, höchstens 0,2 Vol.-%, höchstens 0,2 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% beträgt.
12. Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, der
einen Wassergehalt von höchstens 0,5 Vol.-%, bevorzugt höchstens 0,2 Vol.-% oder höchstens 0,1 Vol.-% aufweist; und/oder
einen Gehalt an Benzin von höchstens 1 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-% oder höchstens 0,1 Gew.-% aufweist; und/oder
einen Gehalt an Dieselloststoffen, wie etwa Diesel EN590, Paraffindiesel EN15490 und Dimethylether, von höchstens 0,2 Gew.-% aufweist.
13. Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, der eine Oktanzahl, ROZ, von zumindest 90, bevorzugt zumindest 95, zumindest 98, zumindest 100, oder zumindest 105 aufweist.
14. Verwendung des Ottokraftstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Kraftstoff für den Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung.
15. Verfahren zur Herstellung eines Ottokraftstoffs, umfassend das Mischen von Dimethylcarbonat mit zumindest Methylformiat und optional Dimethoxymethan sowie optional mit zumindest einem aus Ethanol und Methanol und optional mit weiteren Bestandteilen, so dass ein Ottokraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13 erhalten wird.

Claims

1. Spark-ignition engine fuel composed of the following constituents A and B, optionally the following constituents C and optionally up to 10% by weight of one or more further constituents D, wherein the sum of the contents of the constituents A, B, C and D is 100% by weight:
- constituent A: dimethyl carbonate
- constituent B: methyl formate or a mixture of methyl formate and dimethoxymethane, wherein the constituent B contains at least 50% by volume of methyl formate,
- constituent C: ethanol, methanol or a mixture of ethanol and methanol,
wherein the total content of methanol in the spark-ignition engine fuel is at most 1.75% by volume, the spark-ignition engine fuel contains at least 40% by volume and at most 70% by volume of the constituent A, the spark-ignition engine fuel contains at least 30% by volume and at most 40% by volume of the constituent B.
2. Spark-ignition engine fuel according to Claim 1, wherein the content of the constituent D is 5% by weight or less, preferably 2% by weight or less.
3. Spark-ignition engine fuel according to Claim 1 or 2, wherein the total content of methanol in the spark-ignition engine fuel is at most 1.00% by volume, preferably at most 0.50% by volume, at most 0.20% by volume or at most 0.10% by volume.
4. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 3 which has a volatility index (VLI) of 1150 or less, wherein the volatility index is calculated from the dry vapour pressure equivalent, DVPE, measured according to DIN EN 13016-1 at 37.8°C in kPa and the evaporated fraction at 70°C, E70, measured according to DIN EN ISO 3405 in % (v/v) according to the following formula: $VLI = 10 \cdot DVPE + 7 \cdot E70$.
5. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 4 which has a DVPE measured according to DIN EN 13016-1 at 37.8°C of 90 kPa or less, preferably 60 kPa or less.

6. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 5, wherein the constituent B contains at least 70% by volume, at least 80% by volume, at least 90% by volume, at least 95% by volume, at least 97% by volume, at least 99% by volume or 100% by volume of methyl formate.
- 5 7. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 6 which contains at least 45% by volume and at most 65% by volume of the constituent A.
8. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 7 which has a filterability limit (CFPP) according to EN 116 of -20°C or below, preferably -25°C or below, -30°C or below, -35°C or below or -40°C or below.
- 10 9. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 8 which contains 0% to 10% by volume of the constituent C.
10. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 9 which contains at most 1.0% by volume, preferably at most 100 ppm (v/v) of hydrocarbons.
- 15 11. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 10, wherein the total content of compounds having a direct C-C bond, save for ethanol, is at most 10.0% by volume, preferably at most 5.0% by volume, at most 2.5% by volume, at most 1.0% by volume, at most 0.2% by volume, at most 0.2% by volume or at most 0.1% by volume.
- 20 12. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 11 which has
a water content of at most 0.5% by volume, preferably at most 0.2% by volume or at most 0.1% by volume; and/or
a content of gasoline of at most 1% by weight, preferably at most 0.5% by weight or at most 0.1% by weight; and/or
a content of diesel fuels, such as for instance diesel EN590, paraffin diesel EN15490 and dimethyl ether, of at most 0.2% by weight.
- 25 13. Spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 12 which has an octane number RON of at least 90, preferably at least 95, at least 98, at least 100 or at least 105.
14. Use of the spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 13 as a fuel for the operation of internal combustion engines with externally supplied ignition.
- 30 15. Process for producing a spark-ignition engine fuel comprising mixing dimethyl carbonate with at least methyl formate and optionally dimethoxymethane and also optionally with one of ethanol and methanol and optionally with further constituents to obtain a spark-ignition engine fuel according to any of Claims 1 to 13.
- 35

Revendications

- 40 1. Carburant automobile, qui est constitué par les constituants A et B suivants, éventuellement le constituant C suivant et éventuellement jusqu'à 10 % en poids d'un ou de plusieurs constituants D supplémentaires, la somme des teneurs des constituants A, B, C et D étant de 100 % en poids :
 - constituant A : le carbonate de diméthyle,
 - constituant B : le formiate de méthyle ou un mélange de formiate de méthyle et de diméthoxyméthane, le
 - 45 constituant B contenant au moins 50 % en volume de formiate de méthyle,
 - constituant C : l'éthanol, le méthanol ou un mélange d'éthanol et de méthanol, la teneur totale en méthanol dans le carburant automobile étant d'au plus 1,75 % en volume, le carburant automobile contenant au moins 40 % en volume et au plus 70 % en volume du constituant A, le carburant automobile contenant au moins 30 % en volume et au plus 40 % en volume du constituant B.
 - 50
2. Carburant automobile selon la revendication 1, dans lequel la teneur du constituant D est de 5 % en poids ou moins, de préférence de 2 % en poids ou moins.
3. Carburant automobile selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la teneur totale en méthanol dans le carburant automobile est d'au plus 1,00 % en volume, de préférence d'au plus 0,50 % en volume, d'au plus 0,20 % en volume ou d'au plus 0,10 % en volume.
- 55 4. Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, qui présente un indice de volatilité (VLI) de

EP 3 399 008 B1

1 150 ou moins, l'indice de volatilité étant calculé à partir du DVPE, Dry Vapour Pressure Equivalent, mesuré selon DIN EN 13016-1 à 37,8 °C en kPa, et de la quantité évaporée à 70 °C, E70, mesurée selon DIN EN ISO 3405 en % (v/v), selon la formule suivante : $VLI = 10 \cdot DVPE + 7 \cdot E70$.

- 5 **5.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, qui présente un DVPE, mesuré selon DIN EN 13016-1 à 37,8 °C, de 90 kPa ou moins, de préférence de 60 kPa ou moins.
- 10 **6.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le constituant B contient au moins 70 % en volume, au moins 80 % en volume, au moins 90 % en volume, au moins 95 % en volume, au moins 97 % en volume, au moins 99 % en volume ou 100 % en volume, de formiate de méthyle.
- 15 **7.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, qui contient au moins 45 % en volume et au plus 65 % en volume du constituant A.
- 20 **8.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui présente une température limite de filtrabilité (CFPP) selon EN 116 de -20 °C ou moins, de préférence de -25 °C ou moins, -30 °C ou moins, -35 °C ou moins, ou -40 °C ou moins.
- 25 **9.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui contient 0 à 10 % en volume du constituant C.
- 30 **10.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, qui contient au plus 1,0 % en volume, de préférence au plus 100 ppm (v/v) d'hydrocarbures.
- 35 **11.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la teneur totale en composés contenant une liaison C-C directe, à l'exception de l'éthanol, est d'au plus 10,0 % en volume, de préférence d'au plus 5,0 % en volume, d'au plus 2,5 % en volume, d'au plus 1,0 % en volume, d'au plus 0,2 % en volume, d'au plus 0,2 % en volume ou d'au plus 0,1 % en volume.
- 40 **12.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, qui présente :
une teneur en eau d'au plus 0,5 % en volume, de préférence d'au plus 0,2 % en volume ou d'au plus 0,1 % en volume ; et/ou
une teneur en essence d'au plus 1 % en poids, de préférence d'au plus 0,5 % en poids ou d'au plus 0,1 % en poids ; et/ou
une teneur en carburants diesels, tels que par exemple le diesel EN590, le diesel paraffinique EN15490 et l'éther diméthylique, d'au plus 0,2 % en poids.
- 45 **13.** Carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, qui présente un indice d'octane, ROZ, d'au moins 90, de préférence d'au moins 95, d'au moins 98, d'au moins 100 ou d'au moins 105.
- 50 **14.** Utilisation du carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 en tant que carburant pour l'exploitation de moteurs à combustion à allumage externe.
- 55 **15.** Procédé de fabrication d'un carburant automobile, comprenant le mélange de carbonate de diméthyle avec au moins du formiate de méthyle et éventuellement du diméthoxyméthane, ainsi qu'éventuellement avec de l'éthanol et/ou du méthanol et éventuellement avec d'autres constituants, de manière à obtenir un carburant automobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

FIG 1.

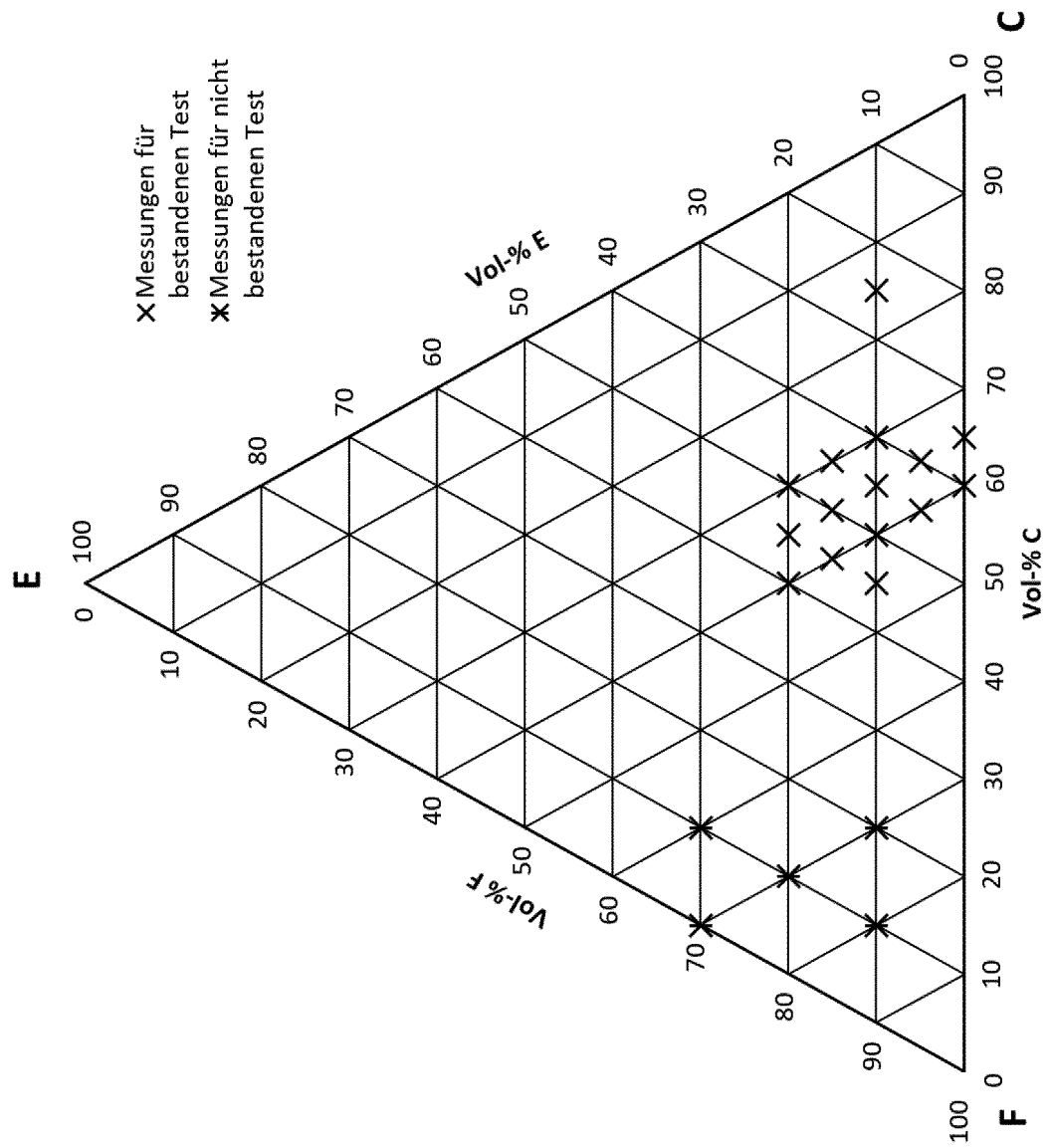


FIG. 2

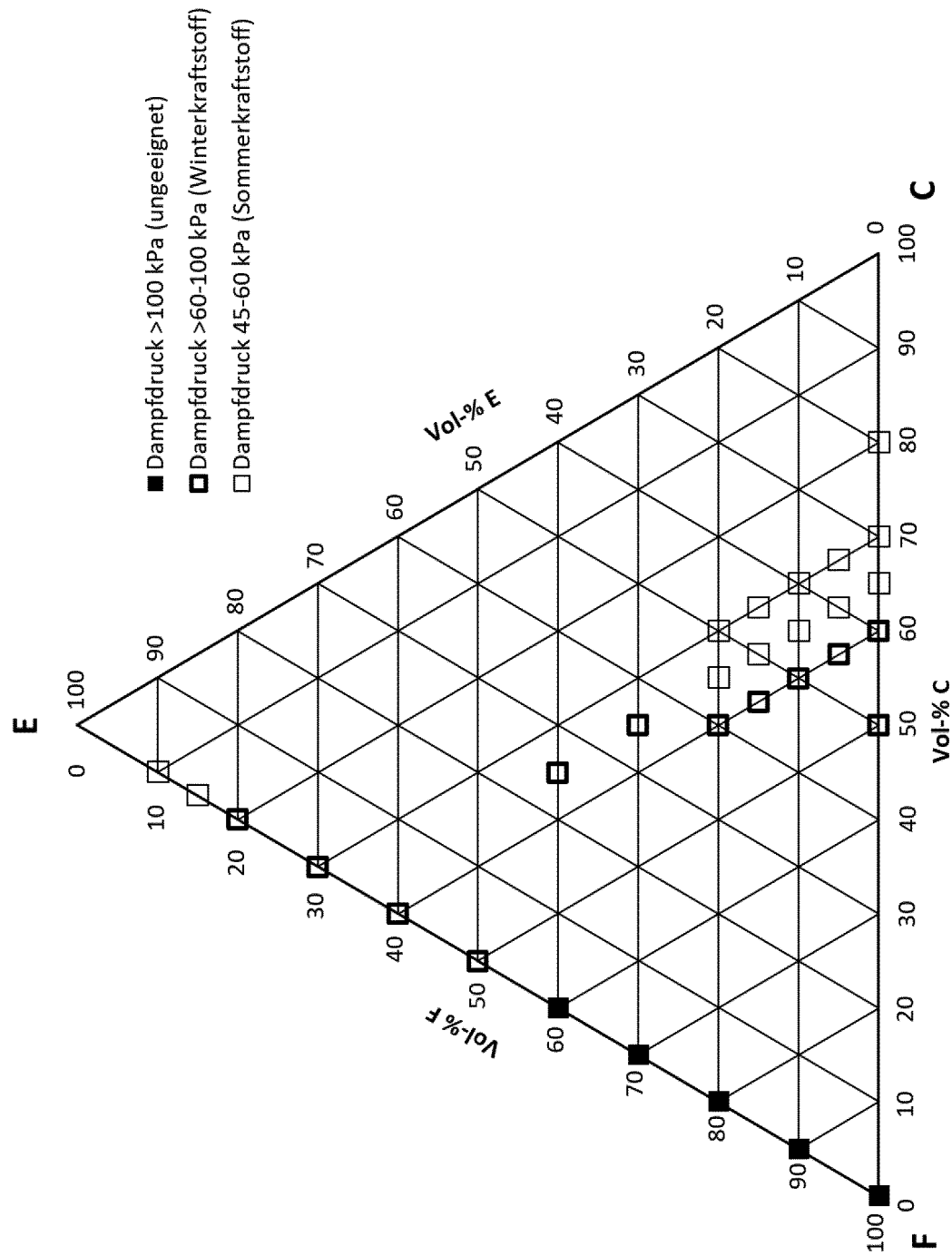


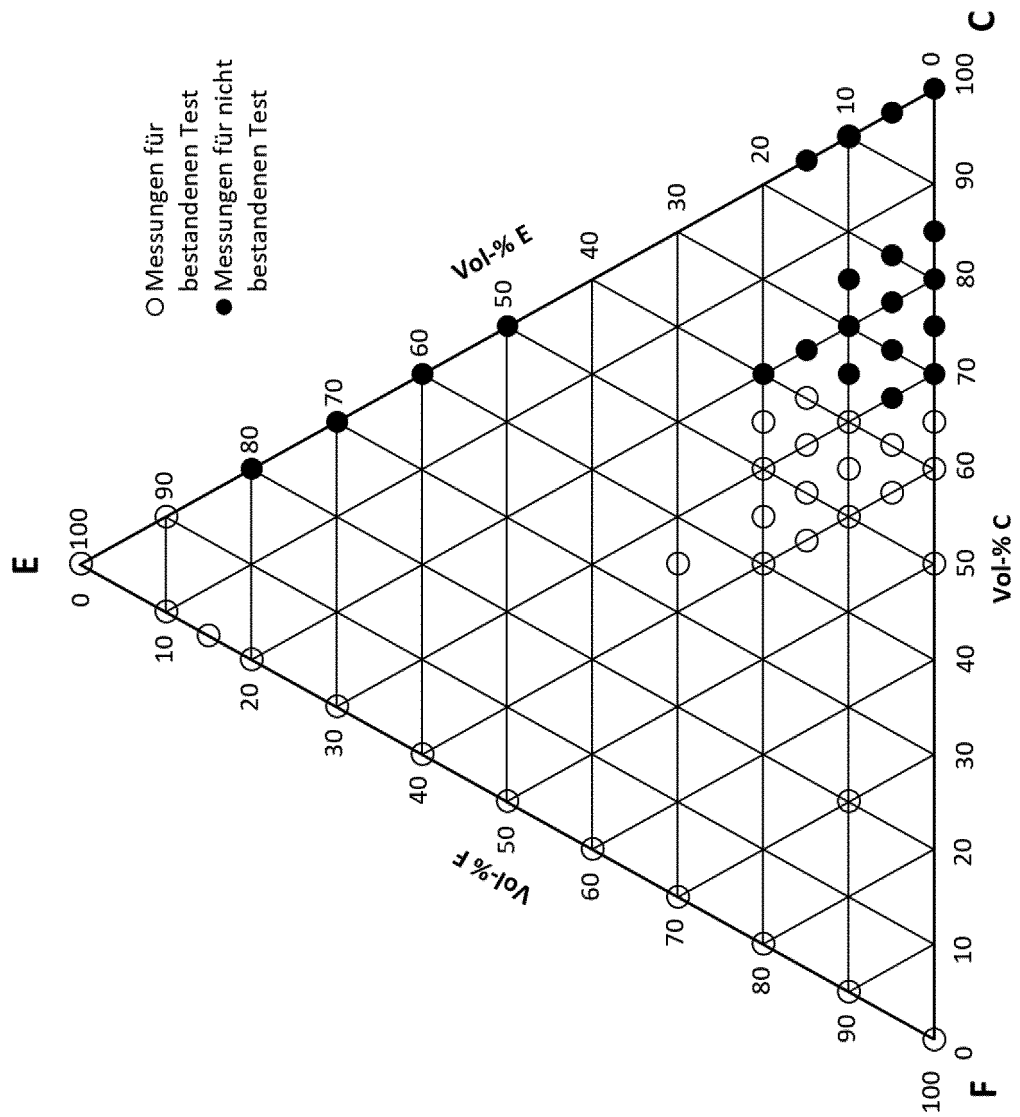
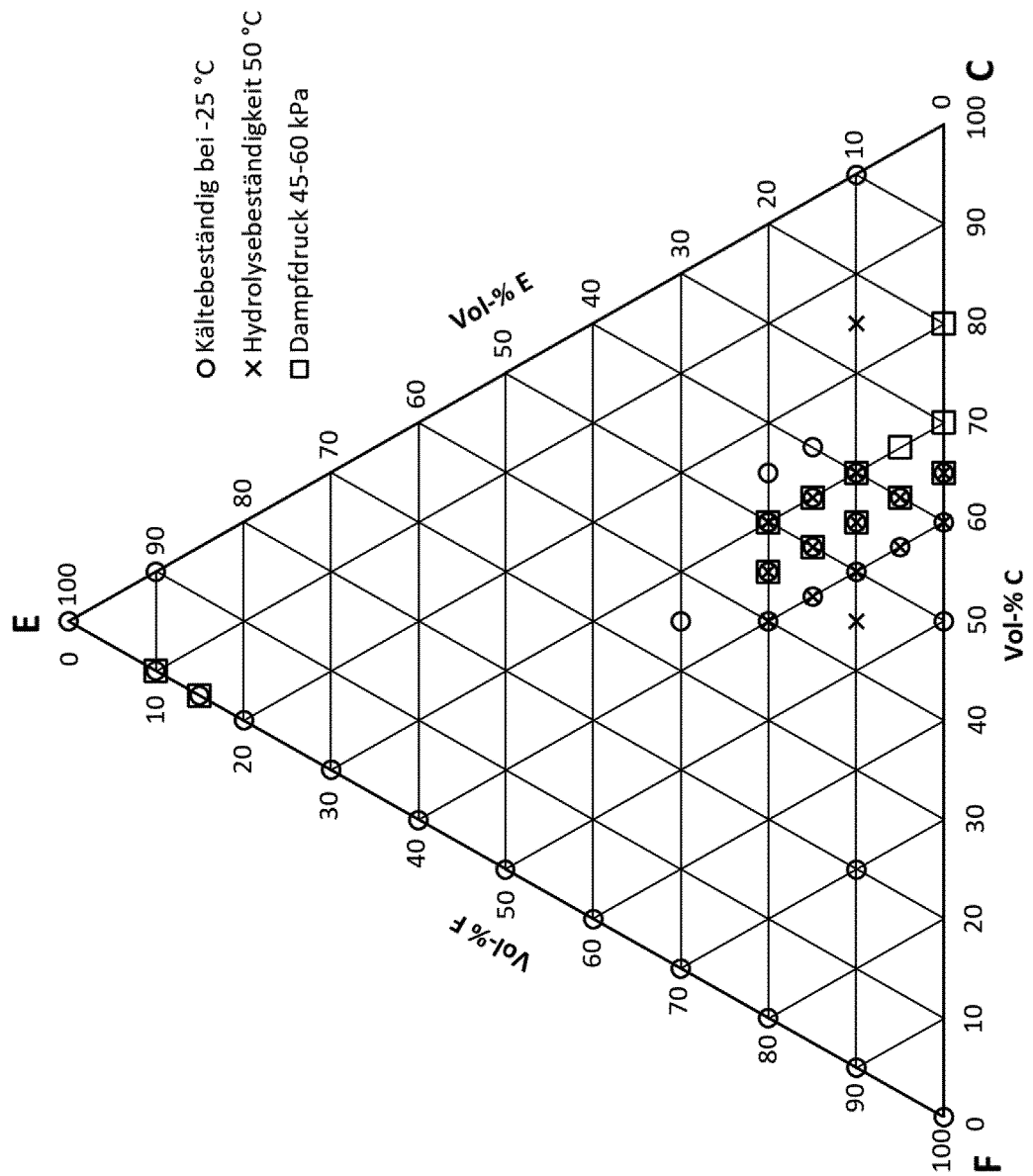
FIG 3.

FIG 4.



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

- CN 101434874 A [0013]
- WO 0153436 A1 [0014]
- EP 0082688 A2 [0015]
- EP 0501097 A1 [0015]
- EP 0112172 A1 [0015]
- CN 103952194 A [0015]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **HÄRTL et al.** Oxymethylenether als potenzieller CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren, Teil 1. *MTZ* (78), Februar 2017, 52-58 [0007]
- **JACOB et al.** Oxymethylenether als potenzieller CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren, Teil 2. *MTZ* (78), März 2017, 54-61 [0007]
- **WEN et al.** The effect of adding dimethylcarbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission. *Applied Energy*, 2010, vol. 87, 115-121 [0009]
- **YANG et al.** Impacts of dimethyl carbonate blends on gaseous and particulate emissions from heavy-duty diesel engine. *Fuel* (184), 15. November 2016, 681-688 [0010]
- **KOCIS et al.** Effects of Dimethoxymethane and Dimethylcarbonate on Soot Production in an Opticaly-accessible DI Diesel Engine. *SAE* (2000), 2000-01-2795 [0011]
- **PACHECO et al.** Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and its Characteristics as a Fuel Additive", *Energy&Fuels*, 1997, 2-29 [0012]
- **FENKUNG WANG et al.** Surface Tensions of Mixtures of Diesel Oil or Gasoline and Dimethoxymethane, Dimethyl Carbonate, or Ethanol. *Energy & Fuels*, vol. 20 (6), 2471-2474 [0015]
- **HÄRTL.** *MTZ*, 08. Juli 2017 [0025]