



(11) **EP 3 424 895 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.01.2019 Patentblatt 2019/02

(51) Int Cl.:
C07C 29/16 ^(2006.01) **C07C 31/125** ^(2006.01)
C10L 1/182 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17180085.7**

(22) Anmeldetag: **06.07.2017**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **Rheinisch-Westfälische Technische
Hochschule (RWTH) Aachen
52062 Aachen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Leitner, Walter**
52074 Aachen (DE)
• **Heuser, Benedikt**
52066 Aachen (DE)
• **Pischinger, Stefan**
52066 Aachen (DE)

(74) Vertreter: **Michalski Hüttermann & Partner**
Patentanwälte mbB
Speditionstraße 21
40221 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TREIBSTOFFES FÜR VERBRENNUNGSMOTOREN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Treibstoffes für Verbrennungsmotoren, welches eine Fischer-Tropsch-Synthese und eine Hydroformylierung kombiniert. Die Erfindung betrifft ebenfalls einen durch das Verfahren erhältlichen Treibstoff sowie die Verwendung eines Stoffgemisches als Treibstoff für Verbrennungsmotoren. Das Produktgemisch aus der Fischer-Tropsch-Synthese weist einen Anteil von Olefinen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen von ≥ 10 Gewichts-% bis ≤ 45 Gewichts-% auf. Nach Hydroformylierung/Reduktion wird ein Alkanole mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen enthaltender Treibstoff für Verbrennungsmotoren erhalten.

EP 3 424 895 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Treibstoffes für Verbrennungsmotoren, welches eine Fischer-Tropsch-Synthese und eine Hydroformylierung kombiniert. Die Erfindung betrifft ebenfalls einen durch das Verfahren erhältlichen Treibstoff sowie die Verwendung eines Stoffgemisches als Treibstoff für Verbrennungsmotoren. Wenn in Verbrennungsmotoren Treibstoffe verbrannt werden, können die Abgase neben Kohlendioxid und Wasser auch unverbrannte Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons, HC), Stickoxide (NO_x) und Ruß (particulate matter, PM) enthalten.

[0002] Alkohol-basierte Treibstoffbeimischungen werden verwendet, um schädliche Emissionen zu reduzieren und um einen gewissen Anteil des Treibstoffes aus nachwachsenden Rohstoffen bestreiten zu können. Beispiele für solche Treibstoffe für Ottomotoren sind Ethanol-Benzin-Gemische mit 5%, 10% oder 85% Ethanol (E-5, E-10 und E-85). Ein Nachteil eines umfangreichen Einsatzes von Ethanol aus nachwachsenden Rohstoffen ("Bio-Ethanol") ist, dass die hierfür erforderlichen Pflanzen in Konkurrenz zum Anbau von Nahrungsmitteln stehen. Darüber hinaus ist die Energiedichte von Ethanol geringer als die von Benzin.

[0003] Für Dieseltreibstoffe kommen neben sogenanntem Bio-Diesel, hydrierten Pflanzenölen (hydrogenated vegetable oils, HVO) und Fischer-Tropsch-Diesel auch primäre Alkanole mittlerer Kettenlänge wie beispielsweise 1-Octanol in Betracht. Solche Alkohole haben bessere Energiedichten, Selbstentzündungspunkte, Schmierstoffeigenschaften, Cetanzahlen und Löslichkeiten in Dieseltreibstoff als ihre kurzkettigen Verwandten. Der vorteilhafte Einfluss von 1-Octanol auf die Emissionen von Verbrennungsmotoren wird beispielsweise in der Publikation von Zubeil, M.; Heuser, B.; Pischinger, S. "1-Octanol tailor-made fuel for lower soot emissions", MTZ worldwide 78(3), 58-61 (2017) [doi: 10.1007/s38313-016-0178-z], thematisiert.

[0004] Die Herstellung von sogenannten Oxoalkoholen ist in der Technik bekannt. Ein typisches Verfahren besteht in der Hydroformylierung eines Olefins zu einem Oxoaldehyd, gefolgt von der Hydrierung dieses Oxoaldehyds zum Oxoalkohol. Auch die direkte Umsetzung zum Alkohol in einem Schritt ist bekannt (Shell-Verfahren zur Hydroformylierung). Die Hydroformylierung wird typischerweise in Gegenwart eines homogenen Katalysators durchgeführt, welcher auf einer Quelle eines Übergangsmetalls, typischerweise einem Metall der Gruppe 8 (Fe, Ru, Os), 9 (Co, Rh, Ir) oder 10 (Ni, Pd, Pt) des Periodensystems der Elemente basiert. In ihrer katalytisch aktiven Form können diese Metalle mit Carbonylliganden verwendet werden, aber sie können auch als Komplex mit anderen Liganden, geeigneterweise Phosphor enthaltenden Liganden, verwendet werden.

[0005] Olefine als Ausgangsstoffe für die Oxosynthese können beispielsweise aus einem Fischer-Tropsch-Verfahren erhalten werden. EP 0 835 234 A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen sauerstoffhaltiger Produkte aus einem olefinreichen Einsatzmaterial, wobei das Verfahren umfasst: das Umsetzen eines olefinischen Fischer-Tropsch-Produkts, das lineare und verzweigte Olefine umfasst, die durch Reaktion eines Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H) umfassenden Synthesegases unter Fischer-Tropsch-Reaktionsbedingungen in Gegenwart eines Fischer-Tropsch-Katalysators auf Eisengrundlage, Kobaltgrundlage oder Eisen-/Kobaltgrundlage unter Erhalten der olefinischen Fischer-Tropsch-Produkte erhalten wurden. In einer Hydroformylierungsstufe mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge eines Hydroformylierungskatalysators und unter Hydroformylierungsreaktionsbedingungen werden primäre Aldehyde und/oder primäre Alkohole umfassende sauerstoffhaltige Produkte hergestellt.

[0006] EP 1 395 532 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Alkoholzusammensetzung, welche einen oder mehrere primäre Monoalkohole enthält, wobei wenigstens 60 Gew.-% davon aus linearen primären Monoalkoholen mit wenigstens 7 Kohlenstoffatomen bestehen, umfassend die Schritte: (a) Umsetzen von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff unter Fischer-Tropsch-Reaktionsbedingungen in Gegenwart eines Kobalt umfassenden Fischer-Tropsch-Katalysators; (b) Abtrennen wenigstens einer Kohlenwasserstofffraktion, welche von 10 bis 45 Gew.-% an Olefinen mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen enthält, aus dem Produkt von Schritt (a); (c) Inkontaktbringen einer oder mehrerer der im Schritt (b) erhaltenen Kohlenwasserstofffraktionen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Hydroformylierungsbedingungen in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, welcher auf einer Kobaltquelle und einem substituierten oder unsubstituierten Monophosphabicycloalkan-Liganden basiert; und (d) Gewinnen der Alkoholzusammensetzung.

[0007] WO 2005/049537 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung oxygenierter Produkte aus einem Fischer-Tropsch-basierten Olefinstrom, umfassend die Hydroformylierung des Olefinstroms in Gegenwart eines Katalysators mit einem einzähnigen Phosphorliganden als primärem Liganden und einem zweizähnigen Liganden als sekundärem Liganden. Der zweizählige Ligand macht das Katalysatorsystem beständiger gegen Katalysatorgifte in dem Olefinstrom.

[0008] WO 2005/021467 A2 betrifft ein integriertes Verfahren zur Herstellung von hochwertigen linearen Alkoholen, verzweigten Alkoholen und linearen Olefinen, in dem: a) ein Fischer-Tropsch-Syntheseprodukt in HFTL ("Heavy Fischer-Tropsch Liquid")- und LFTL (Light Fischer-Tropsch-Liquid)-Fraktionen aufgeteilt wird; b) die LFTL-Fraktion mit einem Dehydrierungskatalysator kontaktiert wird, um eine dehydrierte LFTL-Fraktion umfassend Olefine und Paraffine zu erhalten; c) Auftrennen der dehydrierten LFTL-Fraktion in wenigstens eine C₅-C₉ Olefin/Paraffinfraktion und eine C₁₀-C₁₃-Olefin/Paraffinfraktion; und d) Kontaktieren der C₅-C₉ Olefin/Paraffinfraktion und der C₁₀-C₁₃-Olefin/Paraffinfraktion mit Synthesegas, um eine C₅-C₉ Aldehyd/Paraffinfraktion und eine C₁₀-C₁₃-Aldehyd/Paraffinfraktion zu erhalten.

[0009] Die im Stand der Technik beschriebenen kombinierten Verfahren der Fischer-Tropsch-Synthese und der Hydroformylierung/Reduktion zum Alkohol zielen auf die Herstellung von Alkoholen oder Alkohole enthaltenden Mischungen ab, die als Kraftstoffe weniger geeignet sind. Die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem möglichst effizient ein Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit einer verbesserten Emissionscharakteristik erhalten werden kann.

[0010] Erfindungsgemäß gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, einen Treibstoff gemäß Anspruch 14 und eine Verwendung gemäß Anspruch 15. Vorteilhafte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

[0011] Ein Verfahren zur Herstellung eines Treibstoffes für Verbrennungsmotoren umfasst die Schritte:

I) Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines ersten Katalysators zu einem Kohlenwasserstoffe und Olefine enthaltenden ersten Produktgemisch, welches einen Anteil von Olefinen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen von ≥ 10 Gewichts-% bis ≤ 45 Gewichts-% aufweist;

II) Reaktion wenigstens eines Olefine mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen enthaltenden Teils des ersten Produktgemisches mit Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid in Gegenwart eines zweiten Katalysators, welcher vom ersten Katalysator verschieden ist, zu einem Alkanole mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen enthaltenden Treibstoff für Verbrennungsmotoren.

[0012] Der Begriff "Treibstoff für Verbrennungsmotoren" schließt sowohl die direkte Verwendung des erhaltenen Verfahrensproduktes als auch die Abmischung des Verfahrensproduktes mit anderen Treibstoffen zur Endverwendung als Treibstoff in einem Verbrennungsmotor ein. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Verbrennungsmotor um einen Dieselmotor und somit bei dem Treibstoff um einen Dieseltreibstoff.

[0013] Schritt I) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Fischer-Tropsch-Synthese angesehen werden. CO (optional auch zusätzlich CO₂) und H₂ reagieren zu einem Produktgemisch, welches wenigstens Kohlenwasserstoffe und Olefine enthält. Schritt II) kann als Hydroformylierungs- und Reduktionsstufe bezeichnet werden. Olefine reagieren hierbei unter Kettenverlängerung mit CO und H₂ zu Aldehyden, welche *in situ* oder in einem separaten Schritt zu den korrespondierenden Alkoholen reduziert werden.

[0014] Die Fischer-Tropsch-Synthese in Schritt I) wird hierbei durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen derart durchgeführt, dass ein vorbestimmter Gehalt an Olefinen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen (bevorzugt 6 bis 10, mehr bevorzugt 7 bis 9) erhalten wird und somit ein vorbestimmter Gehalt an Alkanolen mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen im nach Schritt II) erhaltenen Treibstoff erzielt wird. Zusammen mit den in der Fischer-Tropsch-Synthese erhaltenen Kohlenwasserstoffen lässt sich somit effizient der gewünschte Treibstoff erhalten.

[0015] Der erste Katalysator in Schritt I) wird üblicherweise als Fischer-Tropsch-Katalysator bezeichnet und umfasst beispielsweise eines oder mehrere Metalle aus den Gruppen 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente, wahlweise gemeinsam mit einem oder mehreren Promotoren und einem Trägermaterial. Insbesondere sind Eisen, Nickel, Kobalt und Ruthenium gut bekannte katalytisch aktive Metalle für derartige Katalysatoren. Der erste Katalysator umfasst vorzugsweise auch ein poröses Trägermaterial, insbesondere einen Feuerfestoxidträger. Beispiele geeigneter Feuerfestoxidträger umfassen Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid oder Gemische hiervon, wie Siliciumoxid-Aluminiumoxid oder physikalische Gemische, wie Siliciumoxid und Titanoxid. Besonders geeignete Träger sind jene, welche Titanoxid, Zirkoniumoxid oder Gemische hiervon umfassen. Titanoxidträger sind bevorzugt, insbesondere Titanoxid, welches in Abwesenheit von schwefelenthaltenden Verbindungen hergestellt wurde. Dieser Träger kann ferner bis zu 50 Gew.-% eines weiteren Feuerfestoxids, typischerweise Siliciumoxid oder Aluminiumoxid, enthalten. Noch mehr bevorzugt stellt das zusätzliche Feuerfestoxid, sofern es vorhanden ist, bis zu 20 Gew.-%, noch stärker bevorzugt bis zu 10 Gew.-% des Trägers dar.

[0016] Beispielsweise umfasst der erste Katalysator 1 bis 100 Gew.-Teile an katalytisch aktivem Metall der Gruppen 8, 9 oder 10 (berechnet als Element), vorzugsweise 3 bis 60 Gew.-Teile und mehr bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teilen an Träger. Diese Mengen an Metall beziehen sich auf die Gesamtmenge an Metall in elementarer Form und können durch bekannte Elementaranalyseverfahren ermittelt werden.

[0017] Zusätzlich zu dem katalytisch aktiven Metall der Gruppen 8, 9 oder 10 kann ein bevorzugter erster Katalysator einen oder mehrere der den Fachleuten bekannten Promotoren umfassen. Geeignete Promotoren umfassen Mangan, Zirkonium, Titan, Ruthenium, Platin, Vanadium, Palladium und/oder Rhenium. Die Menge an Promotor, sofern dieser vorhanden ist, liegt typischerweise zwischen 0,1 und 150 Gew.-Teilen (berechnet als Element), beispielsweise zwischen 0,25 und 50, in geeigneter Weise zwischen 0,5 und 20 und noch mehr geeignet zwischen 0,5 und 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen an Träger.

[0018] Typischerweise enthält der Fischer-Tropsch-Katalysator keine Alkali- oder Erdalkalimetalle, abgesehen von möglichen Verunreinigungen, welche mit Ausgangsmaterialien im Herstellungsverfahren der Katalysatoren eingebracht werden. Typischerweise beträgt das Atomverhältnis von Alkali- oder Erdalkalimetallen zu Übergangsmetall weniger als

0,01 zu 1, vorzugsweise weniger als 0,005 zu 1.

[0019] Die Fischer-Tropsch-Verfahrensbedingungen, welche in Schritt I) des Verfahrens angewandt werden, umfassen typischerweise die Bedingungen der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) oder der Fe-katalysierten Niedertemperatur (LTFT, SSBP) Fischer-Tropsch-Synthese bei Drücken von ≥ 5 bar bis ≤ 150 bar absolut.

[0020] Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas) werden einem Reaktor in Schritt I) typischerweise in einem Molverhältnis im Bereich von 0,5 bis 4:1, vorzugsweise von 0,5 bis 3:1, mehr bevorzugt von 0,5 bis 2,5:1 und insbesondere von 1,0 bis 1,5:1 zugeführt

[0021] Der Fischer-Tropsch-Reaktionsschritt I) kann unter Verwendung einer Vielzahl von Reaktortypen und Reaktionsregimen durchgeführt werden, beispielsweise einem Festbettregime, einem Aufschlammungsphasenregime oder einem Blasenbettregime.

[0022] Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das nach Schritt I) erhaltene Produktgemisch einen Anteil von Olefinen mit 5 bis 10 (vorzugsweise 6 bis 10, mehr bevorzugt 7 bis 9) Kohlenstoffatomen von ≥ 10 Gewichts-% bis ≤ 45 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des nach Schritt I) erhaltenen Produktgemisches, aufweist. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil ≥ 15 Gewichts-% bis ≤ 40 Gewichts-%, mehr bevorzugt > 20 Gewichts-% bis ≤ 35 Gewichts-%.

Ganz besonders bevorzugt enthält das nach Schritt I) erhaltene Produktgemisch einen Anteil von Olefinen mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen von ≥ 25 Gewichts-% bis ≤ 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktgemisches.

[0023] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die positiven Effekte von 1-Octanol im Treibstoff weitestgehend erhalten werden können, ohne dass zuvor 1-Octanol als Einzelverbindung aufwendig synthetisiert werden muss.

[0024] Es ist weiter bevorzugt, dass im nach Schritt I) erhaltenen Produktgemisch der Anteil an Olefinen mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen ≤ 35 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktgemisches, beträgt. Unabhängig davon ist es bevorzugt, dass in diesem Produktgemisch der Anteil an Olefinen mit 11 oder mehr Kohlenstoffatomen ≤ 35 Gewichts-% beträgt.

[0025] Im Kontext der vorliegenden Erfindung schließen die Begriffe "erster Katalysator" und "zweiter Katalysator" mit ein, dass es sich beim ersten und/oder zweiten Katalysator auch um Katalysatorgemische handeln kann.

[0026] Der in Schritt II) verwendete zweite Katalysator (Hydroformylierungskatalysator) basiert vorzugsweise auf einer Quelle von Rhodium oder Kobalt und einem oder mehreren Alkylphosphinen, spezieller auf mit phosphorhaltigen Liganden modifizierten, auf Kobalt basierenden Katalysatoren. Derartige Katalysatoren sind in der Technik gut bekannt und sind beispielsweise in den US-Patenten Nr. 3,239,569, 3,239,571, 3,400,163, 3,420,898, 3,440,291 und 3,501,515 beschrieben. Besonders vorteilhaft sind homogene Hydroformylierungskatalysatoren, welche Kobalt als das katalytisch aktive Metall in Kombination mit wahlweise substituierten Monophosphobicycloalkanen als Liganden, insbesondere den substituierten oder unsubstituierten Monophosphobicycloalkane, umfassen. Die am stärksten bevorzugten Katalysatoren basieren daher auf einer Kobaltquelle und einem Monophosphobicycloalkanliganden, worin das Phosphoratom mit Wasserstoff oder nichtacetylenischem Hydrocarbyl mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen (z.B. Alkyl oder Aryl) substituiert ist, und dieses Phosphoratom ein Mitglied einer Brückenbindung ist, ohne ein Brückenkopfatom zu sein, und welches ein Monophosphobicycloalkan mit 7 bis 46 Kohlenstoffatomen aufweist, wovon 7 oder 8 Kohlenstoffatome gemeinsam mit dem Phosphoratom Mitglieder der bicyclischen Skelettstruktur sind.

[0027] Zusätzlich zu Kobalt und dem Alkylphosphin kann der Hydroformylierungskatalysator auch zusätzliche Komponenten zur Verbesserung der Stabilität des Co/Phosphin-Systems und/oder zur Verbesserung der Alkoholelektivität umfassen. Geeignete zusätzliche Komponenten umfassen starke Basen, wie KOH und NaOH, wobei KOH besonders bevorzugt ist. Die zusätzliche Komponente wird typischerweise in einer derartigen Menge verwendet, dass das Molverhältnis dieser Komponente zu Kobalt im Bereich von 0,01:1 bis 1:1 beträgt.

[0028] Beim Katalysatorsystem Co/Alkylphosphin erfolgt in der Regel unter den Hydroformylierungsbedingungen eine Weiterreaktion der intermediär gebildeten Aldehyde zu den korrespondierenden Alkoholen. Es ist aber auch möglich, Schritt II) als zweistufige Reaktion ablaufen zu lassen. Dann können beispielsweise ein Rh/PPh₃-Katalysator für den Hydroformylierungsschritt und ein Ni-Katalysator für die Hydrierung zum Alkohol eingesetzt werden.

[0029] Die Hydroformylierungs-/Reduktionsreaktion in Schritt II) kann unter herkömmlichen Hydroformylierungsbedingungen ausgeführt werden. Demgemäß umfassen geeignete Bedingungen beispielsweise Reaktionstemperaturen im Bereich von 50 bis 300 °C und Drücke von 1 bis 300 bar. Die Menge an Katalysator relativ zur Menge an zu hydroformylierendem Olefin ist nicht kritisch und kann breit variieren. Typische Molverhältnisse von Katalysator zu Olefin im Reaktionsgemisch zu jedem beliebigen gegebenen Moment während der Reaktion können im Bereich von 1:1000 bis 10:1 betragen. Ein Verhältnis von 1:10 bis 5:1 wird oft verwendet. Die Hydroformylierung kann die Verwendung eines Lösungsmittels umfassen, welches die gewünschte Reaktion nicht wesentlich stört. Derartige Lösungsmittel umfassen gesättigte flüssige organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Ether, Acetonitril, Sulfolan, Paraffine und viele weitere. Es wird jedoch bevorzugt, kein zusätzliches Lösungsmittel zu verwenden, sondern den Reaktantenstrom selbst als flüssiges Reaktionsmedium einzusetzen.

[0030] Das Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff, welches in Schritt II) angewandt wird, kann breit variieren. Es wird jedoch bevorzugt, dass das Wasserstoff- zu Kohlenmonoxid-Molverhältnis in Schritt II) im Bereich von 1,0 bis

5,0:1, mehr bevorzugt von 1,5 bis 2,5:1 beträgt.

[0031] Der Hydroformylierungs-/Reduktionsschritt II) kann in kontinuierlicher Weise, halbkontinuierlicher Weise oder chargenweise ausgeführt werden.

[0032] In einer Ausführungsform des Verfahrens wird:

a) das nach Schritt I) erhaltene erste Produktgemisch in mindestens zwei Fraktionen aufgetrennt und diejenige Fraktion mit dem höchsten Gehalt an Olefinen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen als Edukt in Schritt II) eingesetzt

und/oder

b) der nach Schritt II) erhaltene Treibstoff für Verbrennungsmotoren in mindestens zwei Fraktionen aufgetrennt und diejenige Fraktion mit dem höchsten Gehalt an Alkanolen mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen als angereicherter Treibstoff für Verbrennungsmotoren eingesetzt.

[0033] Für den Fall, dass nur a) und nicht auch noch b) durchgeführt wird, entspricht somit der nach Schritt II) erhaltene Treibstoff für Verbrennungsmotoren dem Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens. Wenn a) und b) oder nur b) durchgeführt werden, entspricht der nach b) erhaltene angereicherte Treibstoff für Verbrennungsmotoren dem Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0034] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens weist der Treibstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffes, die folgende Zusammensetzung auf:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 50 bis ≤ 90 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 10 bis ≤ 50 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0035] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "Kohlenwasserstoffe" solche Verbindungen, welche nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten. Beispiele sind unfunktionalisierte Alkane und Aromaten.

[0036] Vorzugsweise weist der Treibstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffes, die folgende Zusammensetzung auf:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 55 bis ≤ 85 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 15 bis ≤ 45 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0037] Besonders bevorzugt weist der Treibstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffes, die folgende Zusammensetzung auf:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 60 bis ≤ 80 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 20 bis ≤ 40 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0038] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird in Schritt II) das nach Schritt I) erhaltene erste Produktgemisch ohne vorherige Auftrennung in zwei oder mehr Fraktionen eingesetzt.

[0039] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird der nach Schritt II) erhaltene Treibstoff mit einer weiteren Kohlenwasserstoffe enthaltenden Komponente abgemischt. Bei dieser weiteren Kohlenwasserstoffe enthaltenden Komponente kann es sich um Kohlenwasserstoffe aus einem Fischer-Tropsch-Verfahren handeln.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird wenigstens das in Schritt I) eingesetzte Kohlenmonoxid wenigstens teilweise aus einer Dry Reforming-Reaktion, einer Steam Reforming-Reaktion, einer umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion (reverse water gas shift, RWGS), einer Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen oder einer Co-Elektrolyse von Kohlendioxid und Wasser erhalten.

[0041] Hinsichtlich der Dry Reforming-Reaktion, Steam Reforming-Reaktion oder Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen ist als Edukt Methan besonders geeignet.

[0042] Diese Reaktionen sind nachfolgend beispielhaft wiedergegeben:



Steam Reforming von Methan (SMR): $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2 + \text{CO}$

Umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS): $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Partialoxidation von Methan (POX): $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$

Co-Elektrolyse: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$

[0043] Im Fall der Dry Reforming-Reaktion, der Steam Reforming-Reaktion, der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen und der Co-Elektrolyse von Kohlendioxid und Wasser ist es bevorzugt, dass sowohl das erhaltene Kohlenmonoxid als auch der erhaltene Wasserstoff in Schritt I) eingesetzt werden.

[0044] Diese Verfahrensvarianten gestatten es, auch Kohlenstoffquellen aus nachwachsenden Rohstoffen (Biomasse, insbesondere für die Bereitstellung von Methan) und/oder Energie aus regenerativen Quellen (insbesondere die Co-Elektrolyse, folgend dem Konzept "power to fuel") zu verwenden.

[0045] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens umfasst in Schritt I) der erste Katalysator Eisen und/oder Kobalt. Beispielsweise umfasst der erste Katalysator 1 bis 100 Gew.-Teile an Eisen und/oder Kobalt (berechnet als Element), vorzugsweise 3 bis 60 Gew.-Teile und mehr bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teilen an Träger. Diese Mengen an Eisen und/oder Kobalt beziehen sich auf die Gesamtmenge an Eisen und/oder Kobalt in elementarer Form und können durch bekannte Elementaranalyseverfahren ermittelt werden. Bevorzugt ist ein Eisen-basierter erster Katalysator.

[0046] Zusätzlich zu Eisen und/oder Kobalt kann ein bevorzugter erster Katalysator einen oder mehrere der den Fachleuten bekannten Promotoren umfassen. Geeignete Promotoren umfassen Mangan, Zirkonium, Titan, Ruthenium, Platin, Vanadium, Palladium und/oder Rhenium. Die Menge an Promotor, sofern dieser vorhanden ist, liegt typischerweise zwischen 0,1 und 150 Gew.-Teilen (berechnet als Element), beispielsweise zwischen 0,25 und 50, in geeigneter Weise zwischen 0,5 und 20 und noch mehr geeignet zwischen 0,5 und 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen an Träger.

[0047] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird Schritt I) bei einer Temperatur von $\geq 275^\circ\text{C}$ bis $\leq 400^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\geq 280^\circ\text{C}$ bis $\leq 380^\circ\text{C}$ und mehr bevorzugt $\geq 300^\circ\text{C}$ bis $\leq 360^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der hierbei herrschende Druck beträgt vorzugsweise > 5 bar bis ≤ 150 bar absolut.

[0048] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird Schritt I) bei einer Temperatur von $\geq 150^\circ\text{C}$ bis $< 275^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\geq 200^\circ\text{C}$ bis $\leq 265^\circ\text{C}$ und mehr bevorzugt $\geq 210^\circ\text{C}$ bis $\leq 250^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der hierbei herrschende Druck beträgt vorzugsweise > 5 bar bis ≤ 150 bar absolut.

[0049] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens umfasst in Schritt II) der zweite Katalysator einen Kobaltkomplex mit einem der folgenden Liganden: 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nonan, 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[3.3.1]nonan, 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nonan oder 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nonan.

[0050] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird Schritt II) bei einer Temperatur von $\geq 100^\circ\text{C}$ bis $\leq 250^\circ\text{C}$ durchgeführt, wobei weiterhin der zweite Katalysator einen einzigen Katalysator enthält. Bevorzugte Temperaturen sind $\geq 150^\circ\text{C}$ bis $\leq 200^\circ\text{C}$ und bevorzugte Drücke liegen bei ≥ 50 bar bis ≤ 150 bar absolut. Dies ist bevorzugt für ein einstufiges Hydroformylierungs-/Reduktionsverfahren, bei dem der gleiche Katalysator sowohl die Hydroformylierung der Olefine zu Aldehyden als auch deren Reduktion zu Alkanolen katalysiert.

[0051] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird Schritt II) bei einer Temperatur von $\geq 50^\circ\text{C}$ bis $\leq 150^\circ\text{C}$ durchgeführt, wobei weiterhin der zweite Katalysator mehr als einen Katalysator enthält. Bevorzugte Temperaturen sind $\geq 80^\circ\text{C}$ bis $\leq 120^\circ\text{C}$ und bevorzugte Drücke liegen bei ≥ 50 bar bis ≤ 150 bar absolut. Hierbei handelt es sich somit um einen zweistufigen Verfahrensschritt, bei dem ein Katalysator des zweiten Katalysators die Hydroformylierung der Olefine katalysiert und dann, optional zeitlich und/oder räumlich getrennt, mittels eines weiteren Katalysators des zweiten Katalysators die Reduktion der Aldehyde zu Alkanolen erfolgt.

[0052] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird in Schritt II) wenigstens ein Teil des eingesetzten Wasserstoffs aus erneuerbaren Quellen gewonnen. Dieses schließt die Gewinnung von Wasserstoff durch Elektrolyse mittels Strom aus erneuerbaren Quellen wie Windkraft, Wasserkraft oder Solarenergie mit ein.

[0053] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Treibstoff für Verbrennungsmotoren, wobei der Treibstoff durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhältlich ist und bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffes die folgende Zusammensetzung aufweist:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen ≥ 50 bis ≤ 90 Gewichts-%

Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen ≥ 10 bis ≤ 50 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0054] Vorzugsweise weist der Treibstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffes, die folgende Zusammensetzung auf:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 55 bis ≤ 85 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 15 bis ≤ 45 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0055] Besonders bevorzugt weist der Treibstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffes, die folgende Zusammensetzung auf:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 60 bis ≤ 80 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 20 bis ≤ 40 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0056] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines Stoffgemisches als Treibstoff für Verbrennungsmotoren, wobei das Stoffgemisch bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffes die folgende Zusammensetzung aufweist:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 50 bis ≤ 90 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 10 bis ≤ 50 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0057] Vorzugsweise weist das Stoffgemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffgemisches, die folgende Zusammensetzung auf:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 55 bis ≤ 85 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 15 bis ≤ 45 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

[0058] Besonders bevorzugt weist das Stoffgemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffgemisches, die folgende Zusammensetzung auf:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 60 bis ≤ 80 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 (bevorzugt 7 bis 11, mehr bevorzugt 8 bis 10) Kohlenstoffatomen	≥ 20 bis ≤ 40 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Treibstoffes für Verbrennungsmotoren, umfassend die Schritte:

- I) Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines ersten Katalysators zu einem Kohlenwasserstoffe und Olefine enthaltenden ersten Produktgemisch, welches einen Anteil von Olefinen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen von ≥ 10 Gewichts-% bis ≤ 45 Gewichts-% aufweist;
- II) Reaktion wenigstens eines Olefine mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen enthaltenden Teils des ersten Produktgemisches mit Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid in Gegenwart eines zweiten Katalysators, welcher vom ersten Katalysator verschieden ist, zu einem Alkanole mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen enthaltenden Treibstoff für Verbrennungsmotoren.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei

- a) das nach Schritt I) erhaltene erste Produktgemisch in mindestens zwei Fraktionen aufgetrennt wird und diejenige Fraktion mit dem höchsten Gehalt an Olefinen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen als Edukt in Schritt II) eingesetzt wird

und/oder

b) der nach Schritt II) erhaltene Treibstoff für Verbrennungsmotoren in mindestens zwei Fraktionen aufgetrennt wird und diejenige Fraktion mit dem höchsten Gehalt an Alkanolen mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen als angereicherter Treibstoff für Verbrennungsmotoren eingesetzt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Treibstoff die folgende Zusammensetzung aufweist:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 50 bis ≤ 90 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen	≥ 10 bis ≤ 50 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in Schritt II) das nach Schritt I) erhaltene erste Produktgemisch ohne vorherige Auftrennung in zwei oder mehr Fraktionen eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der nach Schritt II) erhaltene Treibstoff mit einer weiteren Kohlenwasserstoffe enthaltenden Komponente abgemischt wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei wenigstens das in Schritt I) eingesetzte Kohlenmonoxid wenigstens teilweise aus einer Dry Reforming-Reaktion, einer Steam Reforming-Reaktion, einer umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion, einer Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen oder einer Co-Elektrolyse von Kohlendioxid und Wasser erhalten wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei in Schritt I) der erste Katalysator Eisen und/oder Kobalt umfasst.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei Schritt I) bei einer Temperatur von ≥ 275 °C bis ≤ 400 °C durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei Schritt I) bei einer Temperatur von ≥ 150 °C bis < 275 °C durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei in Schritt II) in Schritt II) der zweite Katalysator einen Kobaltkomplex mit einem der folgenden Liganden umfasst: 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nonan, 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[3.3.1]nonan, 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nonan oder 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nonan.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei Schritt II) bei einer Temperatur von > 100 °C bis ≤ 250 °C durchgeführt wird, wobei weiterhin der zweite Katalysator einen einzigen Katalysator enthält.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei Schritt II) bei einer Temperatur von > 50 °C bis ≤ 150 °C durchgeführt wird, wobei weiterhin der zweite Katalysator mehr als einen Katalysator enthält.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei in Schritt II) wenigstens ein Teil des eingesetzten Wasserstoffs aus erneuerbaren Quellen gewonnen wird.

14. Treibstoff für Verbrennungsmotoren, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Treibstoff durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 erhältlich ist und die folgende Zusammensetzung aufweist:

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 50 bis ≤ 90 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen	≥ 10 bis ≤ 50 Gewichts-%

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

15. Verwendung eines Stoffgemisches als Treibstoff für Verbrennungsmotoren, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stoffgemisch die folgende Zusammensetzung aufweist:

EP 3 424 895 A1

Kohlenwasserstoffe mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen	≥ 50 bis ≤ 90 Gewichts-%
Alkanole mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen	≥ 10 bis ≤ 50 Gewichts-%

5

und wobei die Summe dieser Gewichts-%-Angaben ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 18 0085

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 138 751 A2 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; GENESIS RES INST INC [JP]) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) * das ganze Dokument *	1-4,7-9, 11-15	INV. C07C29/16 C07C31/125 C10L1/182
X	WO 01/62875 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 30. August 2001 (2001-08-30) * das ganze Dokument; insbesondere, die Ansprüche 1, 5-7 und 21, und die Zeichnungen *	1-5,14, 15	
X,D	WO 97/01521 A1 (SASTECH PTY LTD [ZA]; SASOL CHEMICALS EUROP LTD [GB]; BETTS MARK JUSTI) 16. Januar 1997 (1997-01-16) * das ganze Dokument; insbesondere, die Beispiele 1 und 9 *	1-4,7-9, 11,12	
X,D	WO 02/100806 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; DIRKZWAGER HENDRIK [NL]; FENOUIL LAURENT ALAI) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) * das ganze Dokument; insbesondere, die Beispiele 1 und 2 *	1-3,7-9, 11	
A	WO 02/14248 A2 (SASOL TECH PTY LTD [ZA]; STEYNBERG JAN PETRUS [ZA]; GOVENDER KHEDAREN) 21. Februar 2002 (2002-02-21) * das ganze Dokument; insbesondere, die Seite 5, Zeilen 1-2 *	1,10-12	
X	WO 01/46346 A1 (EXXONMOBIL RES ENGINEERING COM [US]) 28. Juni 2001 (2001-06-28) * das ganze Dokument; insbesondere, die Ansprüche 1 und 4, "Fuel 5" laut Tabelle 2, die ersten beiden Einträge der Tabelle 4 und die ersten drei Einträge der Tabelle 5 *	14,15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. September 2017	Prüfer Fink, Dieter
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 17 18 0085

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2010/041266 A1 (BIGTEC PRIVATE LTD [IN]; NAIR CHANDRASEKHAR BHASKARAN [IN]; SUBBARAO P) 15. April 2010 (2010-04-15) * das ganze Dokument; insbesondere, die Ansprüche 1 und 2, "Sample 4" der zweiten Tabelle auf Seite 23, die "Samples 8, 9, 11 und 14-17" der Beispiele 9-15 und die "Samples 11, 15 und 16" der Beispiele 33 und 34 * -----	14,15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. September 2017	Prüfer Fink, Dieter
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
 EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 18 0085

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-09-2017

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1138751 A2	04-10-2001	DE 60123504 T2 EP 1138751 A2 JP 3662165 B2 JP 2001271075 A US 2001023553 A1	03-05-2007 04-10-2001 22-06-2005 02-10-2001 27-09-2001
WO 0162875 A2	30-08-2001	AU 775646 B2 BR 0108278 A CA 2397491 A1 CN 1400999 A CN 1664076 A EP 1257617 A2 JP 2003524697 A MX PA02007946 A RU 2228350 C1 US 2002104779 A1 WO 0162875 A2 ZA 200205755 B	12-08-2004 25-02-2004 30-08-2001 05-03-2003 07-09-2005 20-11-2002 19-08-2003 29-11-2002 10-05-2004 08-08-2002 30-08-2001 06-11-2003
WO 9701521 A1	16-01-1997	AT 206103 T AU 712270 B2 BR 9608616 A CA 2225615 A1 CN 1189147 A CZ 9704119 A3 DE 69615557 D1 DE 69615557 T2 DK 0835234 T3 EP 0835234 A1 ES 2162082 T3 HU 9900184 A2 JP 4102436 B2 JP H11508554 A MY 114790 A NO 976108 A NZ 311728 A PL 324315 A1 RU 2140897 C1 WO 9701521 A1	15-10-2001 04-11-1999 29-06-1999 16-01-1997 29-07-1998 15-07-1998 31-10-2001 18-04-2002 21-01-2002 15-04-1998 16-12-2001 29-11-1999 18-06-2008 27-07-1999 31-01-2003 26-02-1998 26-08-1998 25-05-1998 10-11-1999 16-01-1997
WO 02100806 A1	19-12-2002	AR 034461 A1 AT 337284 T CN 1516685 A DE 60214168 T2 EP 1395532 A1 GC 0000393 A	25-02-2004 15-09-2006 28-07-2004 19-07-2007 10-03-2004 31-03-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 18 0085

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-09-2017

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
10			JP 4302510 B2	29-07-2009
			JP 2004529201 A	24-09-2004
			MX PA03011243 A	27-02-2004
15			MY 128880 A	28-02-2007
			RU 2291848 C2	20-01-2007
			US 2003073750 A1	17-04-2003
			US 2004019124 A1	29-01-2004
			WO 02100806 A1	19-12-2002
			ZA 200309194 B	09-06-2004
20			-----	
	WO 0214248	A2 21-02-2002	AU 7662401 A	25-02-2002
			BR 0113209 A	01-07-2003
			CA 2419271 A1	21-02-2002
			CN 1606473 A	13-04-2005
25			DE 60123808 T2	12-04-2007
			EP 1311344 A2	21-05-2003
			JP 4874501 B2	15-02-2012
			JP 2004506032 A	26-02-2004
			US 2003158446 A1	21-08-2003
			WO 0214248 A2	21-02-2002
30			ZA 200300935 B	03-05-2004

	WO 0146346	A1 28-06-2001	CA 2393840 A1	28-06-2001
			EP 1252265 A1	30-10-2002
			JP 2004507567 A	11-03-2004
35			US 2002000063 A1	03-01-2002
			WO 0146346 A1	28-06-2001

	WO 2010041266	A1 15-04-2010	AP 2790 A	31-10-2013
			AU 2009301981 A1	15-04-2010
40			BR PI0919805 A2	11-10-2016
			CN 102224222 A	19-10-2011
			EP 2334766 A1	22-06-2011
			US 2011197498 A1	18-08-2011
			WO 2010041266 A1	15-04-2010
			ZA 201102535 B	30-11-2011
45			-----	
50				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 Patentedokumente

- EP 0835234 A1 [0005]
- EP 1395532 A1 [0006]
- WO 2005049537 A1 [0007]
- WO 2005021467 A2 [0008]
- US 3239569 A [0026]
- US 3239571 A [0026]
- US 3400163 A [0026]
- US 3420898 A [0026]
- US 3440291 A [0026]
- US 3501515 A [0026]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- ZUBEL, M. ; HEUSER, B. ; PISCHINGER, S. 1-Octanol tailor-made fuel for lower soot emissions. *MTZ worldwide*, 2017, vol. 78 (3), 58-61 [0003]