



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 439 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 G 3/00
C 07 C 1/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 10 G / 327 393 2 (22) 07.04.89 (44) 09.01.92

- (71) Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72) Illgen, Uta, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Scheve, Jürgen, Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DE; Schulz, Ingo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Lercher, Johannes, Dr. techn. Dipl.-Ing., AT; Rimplmayr, Gerd, Dr. techn. Dipl.-Ing., AT
(73) Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, O - 1199 Berlin, DE; Technische Universität Wien, Institut für Physikalische Chemie, Wien, AT
(74) Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, BfSN, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Vergaserkraftstoffen

(55) Öle, tierisch, pflanzlich; Fettsäureglyceride; Kraftstoffgewinnung; Verbrennungsmotoren; Substanzen CH- oder H-spendend, C-O-Verhältnis; Verbindungen, sauerstoffhaltig, niedermolekular, organisch; Alkohole
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nutzbarmachung tierischer und pflanzlicher Fettsäureglyceride für die Kraftstoffgewinnung für Verbrennungsmotoren. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist die Erzielung einer hohen Ausbeute an Vergaserkraftstoff. Erfindungsgemäß wird das dadurch gelöst, daß die Fettsäureglyceride in Gegenwart von CH- oder H-spendenden Substanzen in Konzentrationen von 5 bis 30 Masseanteilen in % in einem Temperaturbereich zwischen 673 K und 823 K und einer WHSV von 2 bis 25 sowie einem C-O-Verhältnis zwischen 1 und 5 katalytisch gespalten werden. Wesentlich ist weiterhin, daß als CH- oder H-spendenden Substanzen sauerstoffhaltige niedermolekulare organische Verbindungen, vorzugsweise niedere Alkohole eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Vergaserkraftstoffen aus tierischen und/oder pflanzlichen Ölen, vorzugsweise Fettsäureglyceride durch katalytische Spaltung an zeolithhaltigen Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Fettsäureglyceride in Gegenwart von CH- oder H-spendenden Substanzen in Konzentrationen von 5–30 Masseanteilen in % in einem Temperaturbereich zwischen 673K und 823K und einer WHSV von 2 bis 25 sowie einem C/O-Verhältnis zwischen 1 und 5 katalytisch gespalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als CH- oder H-spendende Substanzen sauerstoffhaltige niedermolekulare organische Verbindungen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als CH- oder H-spendende Substanzen vorzugsweise niedere Alkohole eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als CH- oder H-spendende Substanz vorzugsweise Methanol oder Dimethylester eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nutzbarmachung tierischer und pflanzlicher Fettsäureglyceride für die Kraftstoffgewinnung für Verbrennungsmotoren.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bedingt durch die zeitweilige Verknappung des Erdölangebots richtete sich in aller Welt das Interesse auf die Nutzung biogener Rohstoffe als Grundstoff für eine Treibstoffgewinnung. Biogene Rohstoffe als potentielle Treibstoffspender besitzen den Vorteil der schnellen Erneuerbarkeit. Hinzu kommt, daß eine vorhandene landwirtschaftliche Überproduktion sinnvoll genutzt werden kann.

Glyceride von vorzugsweise ungesättigten Fettsäuren hauptsächlich pflanzlicher Herkunft (Pflanzenöle) entsprechen in der Kettenlänge der Fettsäuren in etwa den in den Dieselölen vertretenen Kohlenwasserstoffen. Der direkte Nutzung von Pflanzenölen in Dieselmotoren steht jedoch deren hohe Viskosität entgegen (A. W. Schwab; M. O. Bagby; B. Freedman, Fuel 66, 1372–1378 [1987]), für deren Senkung es verschiedene Wege gibt, unter anderem auch eine milde Pyrolyse. Die direkte Nutzung der Öle im Verbrennungsmotor erweist sich als nachteilig, weil die Abscheidung von kohlenstoffhaltigen Rückständen erfolgt. Katalytische Spaltung, begleitet von einer Decarboxylierung, von Pflanzenölen und anderen Biomassen zur Gewinnung von Vergaserkraftstoffen ist in der Patentliteratur bereits beschrieben (DE-OS 3335688; GB 2039943; GB 1524781). Als Nachteil zeigt sich aber, daß neben der Spaltreaktion in großem Maße undefinierte Aufbaureaktionen zu Verbindungen höherer Kohlenstoffzahl stattfinden, die sich in den eingesetzten Apparaturen abscheiden, wobei als Initiatoren solcher Aufbaureaktionen, z. B. ungesättigte Aldehyde fungieren, die bei der Spaltung der Glyceride auftreten können. In der Patentschrift GB 2039943 wird die Miteinspeisung von H₂ mit den dort umgesetzten Anaboliten (Substanz, die durch einen aufbauenden Metabolismus in einem Tier oder einer Pflanze produziert wird, also u. a. Fettsäureglyceride) als günstig für die Katalysatorlebensdauer beschrieben. In der Erfindungsbeschreibung wird für die einzusetzenden Anaboliten ein effektives H/C-Verhältnis von mindestens 1,3 gefordert, um das Cracken effektiv durchführen zu können, da ein C/H-Verhältnis kleiner als 1,3 nur eine geringe Ausbeute an Vergaserkraftstoff bzw. Dieselöl ermöglicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Vergaserkraftstoffen aus tierischen und/oder pflanzlichen Ölen zu entwickeln, das sich durch eine hohe Ausbeute an Vergaserkraftstoff und eine hohe Verfahrensstabilität auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Vergaserkraftstoff aus tierischen und/oder pflanzlichen Ölen anzugeben, das einen unkontrollierten Aufbau von hochpolymeren Verbindungen entscheidend verringert zugunsten einer gesteigerten Bildung von Kohlenwasserstoffen im Vergaserkraftstoffbereich.

Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Vergaserkraftstoffen aus tierischen und/oder mineralischen Ölen, vorzugsweise Fettsäureglyceriden durch katalytische Spaltung an zeolithhaltigen Katalysatoren dadurch gelöst, daß die Fettsäureglyceride in Gegenwart von CH- oder H-spendenden Substanzen in Konzentrationen von 5 bis 30 Masseanteilen in % in einem Temperaturbereich zwischen 673K und 823K und einer WHSV von 2 bis 25 sowie einem C/O-Verhältnis zwischen 1 und 5 katalytisch gespalten werden.

Wesentlich ist, daß als CH- oder H-spendende Substanzen sauerstoffhaltige niedermolekulare organische Verbindungen eingesetzt werden.

Erfindungswesentlich ist weiterhin, daß als CH- oder H-spendende Substanzen vorzugsweise niedere Alkohole wie beispielsweise Methanol oder Dimethylester eingesetzt werden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß gemäß den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen insbesondere in Gegenwart der sauerstoffhaltigen niedermolekularen organischen Verbindungen die Menge an irreversibel abgedehnten hochpolymeren C-Verbindungen zugunsten von mehr Flüssigprodukt zurückgeht. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß im Flüssigprodukt auch die ebenfalls nutzbare Dieselfraktion zunimmt. Obwohl eine leichte Abnahme des Benzinanteils zu verzeichnen ist, steigt aber die auf das Einsatzprodukt bezogene Benzinausbeute auf Grund der insgesamt größeren Flüssigproduktmenge an. Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Rapsöl bzw. Rapsöl mit Methanolzusatz wird bei einer Temperatur von 723 K, einer WHSV von 10 und einem C/O-Verhältnis von 3 gespalten. Als Katalysator wird der kommerzielle Crackkontakt Super-Nova-D (in Gleichgewichtsform aus einer FCC-Anlage) verwendet.

Einsatzprod./Kat.	Produktzusammensetzung (Ma.-%)		rev. Abl.*	irr. Abl.**
	Flüssigprod.	Gas (+CO+CO ₂) (C ₁ -C ₄)		
Rapsöl/ohne	67	7	2	24
Rapsöl/Kat. SND	41	14	6	39
83% Rapsöl/17% CH ₃ OH/ Kat. SND	56	10	7	27

- * reversible Ablagerungen: bei 823 K im Luftstrom in CO und CO₂ umwandelbar
- ** irreversible Ablagerungen: bei 823 K im Luftstrom nicht in CO und CO₂ umwandelbar

Zusammensetzung des Flüssigprodukts:

Einsatzprod./Kat.	Benzin (C ₅ -C ₁₂) (Ma.-%)	Diesel (C ₁₂ -C ₂₂) > C ₂₂	
	Masseanteile in %		
Rapsöl/ohne	18	61	21
Rapsöl/Kat. SND	73	26	1
83% Rapsöl/17% CH ₃ OH/ Kat. SND	62	34	4

Ausbeute an Flüssigprodukten:

Einsatzprod./Kat.	Benzin (C ₅ -C ₁₂) (Ma.-%)	Diesel (C ₁₂ -C ₂₂) > C ₂₂	
	Masseanteile in %		
Rapsöl/ohne	12	41	14
Rapsöl/Kat. SND	30	11	1
83% Rapsöl/17% CH ₃ OH/ Kat. SND	35	19	2

Die Untersuchung der katalytischen Spaltung von Pflanzenölen erfolgte in einer Festbettapparatur, die der entspricht, die von der Firma AKZO für die Testung von Crackkatalysatoren eingesetzt wird.

Am Beispiel wird gezeigt, daß eine thermische Wandlung von Rapsöl ohne Katalysator zwar die geringste Menge irreversibler hochpolymerer Ablagerungen liefert, aber nur bis zum Dieselöl führt, d.h. kaum eine wesentliche Spaltung der CH_x-Ketten der Fettsäure erfolgt.

Eine Spaltung in Gegenwart eines Katalysators unter sonst gleichen Bedingungen erhöht die Ausbeute an Benzin im Flüssigprodukt sehr stark, führt aber gleichzeitig zu einem starken Anstieg der irreversiblen Ablagerungen. In Gegenwart von Methanol nimmt zwar der Benzinanteil im Flüssigprodukt wieder etwas ab, da aber insgesamt mehr Flüssigprodukt auf Kosten der irreversiblen Ablagerungen entsteht, steigt die Ausbeute an Benzin an.