



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 04 098 T2 2005.08.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 263 917 B1

(51) Int Cl.⁷: C10L 1/06

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 04 098.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/02620

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 925 400.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/066674

(86) PCT-Anmeldetag: 08.03.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.09.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.12.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 30.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.08.2005

(30) Unionspriorität:

0005936 10.03.2000 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Research and Engineering Co.,
Annandale, N.J., US

(72) Erfinder:

BARBOUR, Howie, Robert, Ashbourne, GB; PACE,
Stuart, Oxford OX1 4TZ, GB; SCHILOWITZ, Mark,
Alan, Highland Park, US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZUSAMMENSETZUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft Kraftstoffzusammensetzungen mit ultraniedrigem Schwefelgehalt und niedrigem Aromatengehalt, die verbesserte Reibungseigenschaften und somit angemessene Schmierfähigkeit haben, wodurch sie verbesserte Verschleißbekämpfung und akzeptable Verbrennungsleistung haben.

[0002] Kraftstoffe (Brennstoffe; nachfolgend allgemein als Kraftstoffe bezeichnet) wie Motorbenzin werden weit verbreitet im Kraftfahrzeugtransportbereich eingesetzt. In Übereinstimmung mit den allgemeinen Bestrebungen zur Verringerung der Luftverschmutzung bemühen sich Erdölfirmen und Fahrzeughersteller um die Entwicklung von Systemen, die verminderte Abgasemissionen und verbesserte Kraftstoffersparnis aufweisen. Die Erdölfirmen führen wiederum Kraftstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt ein, da sie als besser verträglich mit Abgaskatalysatorsystemen angesehen werden. Eines der Verfahren zur Verringerung des Schwefelgehalts besteht darin, den Kraftstoff Wasserstoffbehandlung zu unterziehen. Eines der Probleme mit solchen Kraftstoffen mit relativ niedrigem Schwefelgehalt liegt darin, dass die Verringerung des Schwefelgehalts die Schmierfähigkeit des resultierenden Kraftstoffs auch nachteilig beeinflusst. Beispielsweise können schwefelarme Kraftstoffe zu vorzeitigem Verschleiß in einigen elektrischen Tauchbenzinpumpen führen. Es ist gezeigt worden, dass schwefelarme Destillatkraftstoffe auch eine nachteilige Verschleißwirkung auf Komponenten des Diesekraftstoffsystems haben, wie Rotationskraftstoffpumpen und Kraftstofffeinspritzsysteme. Zudem kann verbesserte Schmierfähigkeit des Kraftstoffs auch zu verbesserter Kraftstoffersparnis führen. Das Wasserstoffbehandlungsverfahren verringert auch den Olefingehalt des Kraftstoffs, da Hydrierung die darin enthaltenen Olefine während des Prozesses der Schwefelentfernung sättigt. Der Verlust von Olefinen beeinflusst die Leistung des Benzins nachteilig, da Olefin für die Oktanleistung einen Schlüsselbeitrag leisten. Dieser Nachteil wurde bislang durch Verwendung von Oktanzahlverbesserern ausgeglichen, wie z. B. Methyl.-tert.-butylether. Die Verwendung des letzteren wurde in jüngster Zeit jedoch aus Umweltgründen in Frage gestellt und wurde nicht länger bevorzugt. Es ist daher erforderlich, Kraftstoffzusammensetzungen zu formulieren, die einen niedrigen Schwefelgehalt aufweisen, jedoch auch die erwünschte Schmierfähigkeit haben, um Verschleiß und Reibung zu minimieren, wenn sie in Automotormotoren verwendet werden. Gleichzeitig soll die Oktanleistung des Kraftstoffs erhalten bleiben. Zusammen mit der Frage des niedrigen Schwefelgehalts beeinträchtigt die Anwesenheit relativ hoher Aromatengehalte in den Kraftstoffen die Leistung ebenfalls, da sie zu unerwünschten Emissionen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen führen und auch Ablagerungen in der Verbrennungskammer hervorrufen können, was die unerwünschte Wirkung auf Emissionen weiter verstärkt. Während die Schmierfähigkeitsleistung des Kraftstoffs und ausreichendes Oktanniveau verbessert werden, ist es daher auch wesentlich, dessen Aromatengehalt zu kontrollieren, um die derzeitigen und zukünftigen gesetzlichen Auflagen in Bezug auf Abgasemissionen zu erfüllen. Es ist daher möglicherweise schwierig, gleichzeitig Motorbenzin mit hoher Oktanzahl, guter Schmierfähigkeit und guter Emissionsleistung zu produzieren.

[0003] Es hat sich jetzt herausgestellt, dass die Schmierfähigkeit und die Oktanleistung von ultraschwefelarmen Kraftstoffen wieder hergestellt werden kann, während dessen Aromatengehalt kontrolliert wird, indem dessen Olefingehalt ohne Zuhilfenahme von Ethern erhöht wird.

[0004] Demnach ist die vorliegende Erfindung eine Kraftstoffzusammensetzung, die Benzin mit einem Schwefelgehalt von weniger als 10 Gew.-ppm und einem Aromatengehalt von weniger als 25 Vol.-% umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens 5 Vol.-% Olefine umfasst und im Wesentlichen frei von jeglichen Ethern ist.

[0005] Wie bereits beschrieben beträgt der Schwefelgehalt der Kraftstoffzusammensetzung weniger als 10 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-ppm. Solche niedrigen Schwefelgehalte können auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Die Basiskraftstoffe können Mischungen gesättigter, olefinischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe umfassen, und diese können von direkt destillierten (straight run) Strömen, thermisch oder katalytisch gecrackten Kohlenwasserstofffeinsatzmaterialien, hydrierend gecrackten Erdölfraktionen, katalytisch reformierten Kohlenwasserstoffen oder synthetisch produzierten Kohlenwasserstoffmischungen abgeleitet werden. Die vorliegende Erfindung ist in der Regel auf Kraftstoffe wie das leicht siedende Benzin (das typischerweise zwischen 50 und 200°C siedet), insbesondere Motorbenzin anwendbar. Der Schwefelgehalt solcher Kraftstoffe kann nach wohl bekannten Verfahren wie z. B. katalytische Hydrodesulfurierung auf das Niveau unter 10 ppm abgesenkt werden. Die Schmierfähigkeitseigenschaften von ultraschwefelarmen (< 10 ppm) Basiskraftstoffen, die einen Aromatengehalt von weniger als 25 Vol.-%, vorzugsweise weniger als 20 Vol.-% haben, sind im Allgemeinen schlecht. Diese Kraftstoffe profitieren besonders von der Anwesenheit von Olefinen in einer Menge von mindestens 5 Vol.-%, geeigneterweise mindestens 10 Vol.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Vol.-%, z. B. 15 Vol.-% des Gesamtkraftstoffs.

[0006] Die für diesen Zweck verwendbaren Olefine sind geeigneterweise C₃- bis C₁₀-Monoolefine und vorzugsweise α-Olefine. Die Olefine können somit ein oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en und Dec-1-en sein.

[0007] Brennstoffzusammensetzungen, die Benzin als Basiskraftstoff umfassen, sind im Allgemeinen anfällig für Verdunstungsverluste, und die nachfolgende Freisetzung flüchtiger Kohlenwasserstoffe und anderer organischer Materialien gibt Anlass zu ökologischen Bedenken. Solche Verluste flüchtiger Materialien können in Verteilernetzen während des Betankens, während des Betriebs des Fahrzeugs (laufende Verluste) und selbst beim Parken des Fahrzeugs (täglich wiederkehrende Verluste) stattfinden. Diese Freisetzung von Kohlenwasserstoffen und organischen Materialien in die Umgebung kann zur Ozonproduktion beitragen und eine direkte Quelle für toxische Komponenten sein, wie z. B. Benzol. Die Flüchtigkeit von Benzin wird üblicherweise durch den Dampfdruck der Benzinzusammensetzung quantifiziert, und der Industriestandard ist RVP (Reid-Dampfdruck) gemäß dem sogenannten Setavap-Verfahren (ASTM D5191-96). Es ist bekannt, dass die Emissionen aus diesen Zusammensetzungen um so niedriger sind, je niedriger der RVP ist.

[0008] In einigen Ländern, z. B. den USA, ist es eine gesetzliche Auflage, dass Kraftstoffe Sauerstoff in den Kraftstoff einbringen, wobei der Sauerstoff in Form von organischer sauerstoffhaltiger Verbindung vorliegen kann. Ethanol ist eine solche Verbindung. Gemäß der SAE-Veröffentlichung "Automotive Fuels", herausgegeben von Keith Owen und Trevor Coley, veröffentlicht von SAE (1995), Kapitel 11, erhöht Ethanol in der Tat den RVP einer Benzinzusammensetzung drastisch, die dies enthält. Es wäre somit zu erwarten, dass die Anwesenheit von Ethanol zusätzlich zu der Erhöhung der Emissionen durch Verdunstung auch zu Fahrbarkeits- und Betriebsfähigkeitsproblemen führt. Es ist nun überraschenderweise gefunden worden, dass die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen durch Zusatz von Ethanol zu denselben weiter profitieren können und die Emissionen in Folge von z. B. laufenden Verlusten und täglich wiederkehrenden Verlusten verringert werden.

[0009] Die für diesen Zweck verwendete Ethanolmenge ist größer als 0, 5 Vol.-%, geeigneterweise größer als 1, 0 Vol.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 10 Vol.-%, insbesondere 5 bis 10 Vol.-% der gesamten Kraftstoffzusammensetzung. Auf diese Weise kann die mit dem Ethanolzusatz verbundene RVP-Belastung verringert werden.

[0010] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die vorliegende Erfindung eine Kraftstoffzusammensetzung, die Benzin mit einem Schwefelgehalt von weniger als 10 Gew.-ppm und einem Aromatengehalt von weniger als 25 Vol.-% umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens 5 Vol.-% Olefine, mehr als 0,5 Vol.-% Ethanol umfasst und im Wesentlichen frei von jeglichen Ethern ist.

[0011] Ein Merkmal der Erfindung ist die Fähigkeit der Olefine, die angegebenen nachteiligen Auswirkungen von Ethanol auf den RVP von Benzinzusammensetzungen zu verringern. Diese Fähigkeit der Olefine ist bislang noch nicht erkannt worden. Die mit Ethanolzusatz verbundene RVP-Belastung kann somit um mindestens 0,69 kPa (0,1 psi) verringert werden, indem eine erfindungsgemäße Benzinzusammensetzung verwendet wird. Diese Verringerung kann in absoluten Werten unbedeutend erscheinen, in Bezug auf die gesamten Verluste von Kraftstoff durch Verdunstung ist es jedoch eine wesentliche Verringerung. Da aktuelle Umweltgesetzgebung weltweit in Richtung progressive Herabsetzung des Schwefel- und Aromatengehalts von Kraftstoffen und auch gleichzeitig Minimierung des RVP geht, wodurch gewährleistet ist, dass die Zusammensetzung eine angemessene Flüchtigkeit für effektive Verbrennung hat, sind die Vorteile für die Industrie nicht zu übersehen.

[0012] Die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen können hergestellt werden, indem die verschiedenen Komponenten in einen Basiskraftstoff gemischt werden. Die gesamten Olefine und Aromaten können als Teil des Raffinierungsverfahrens während der Herstellung des Kraftstoffs selbst eingemischt werden, da sie in dem Basiskraftstoff leicht löslich und mit diesem mischbar sind. Das Einmischen von Ethanol muss möglicherweise trotz seiner Löslichkeit in dem Basiskraftstoff jedoch am Verteilerort erfolgen, um Auflagen in bestimmten Ländern zu erfüllen, die den Transport solcher ethanolhaltigen Zusammensetzungen durch Pipelines nicht zulassen.

[0013] Die vorliegende Erfindung liefert somit einen Kraftstoff mit vergleichsweise guter Schmierfähigkeit und hoher Oktanleistung, während niedrige Fahrzeugemissionen erreicht werden.

[0014] Die vorliegende Erfindung wird ferner unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele veranschaulicht. Das in den Beispielen verwendete ultraschwefelarme Motorbenzin wurde aus einem Gemisch von Raffinerieströmen hergestellt. In dieses Benzin wurde eine Mischung olefinischer Kohlenwasserstoffe gemischt, die aus

kommerziellen Chemikalien hergestellt waren, um jene zu imitieren, die sich in Benzin befinden. Die resultierenden Benzin-Olefin-Gemische wurden mittels FIA analysiert, um deren Gehalte an Olefinen und Aromaten zu messen, und die Leistung dieser Gemische wurde unter Verwendung der nachfolgend beschriebenen HFRR-Technik unter den Standard-Motorbenzinbedingungen bewertet. Zum Vergleich wurden auch Basis-kraftstoffe mit höheren Schwefelgehalten getestet. Die verschiedenen Analysen und Leistungsergebnisse sind nachfolgend tabellarisch dargestellt.

[0015] Die Antiverschleiß- und Schmierfähigkeitsleistung der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen wurden gemäß dem sogenannten sich mit hoher Frequenz hin und her bewegenden Testaufbau (nachfolgend als "HFRR" bezeichnet) gemessen. Der HFRR-Test besteht aus einer belasteten oberen Kugel mit 6 mm Durchmesser, die gegen eine statische untere Platte oszilliert. Während des Tests werden sowohl Reibung als auch Kontaktwiderstand überwacht. Die Tests wurden überwiegend gemäß dem Standardverfahren durchgeführt, das als CEC F-06-A-96 veröffentlicht wurde, bei dem eine Last von 2 N (200 g) verwendet wurde, die Hublänge 1 mm betrug, die Hin- und Herbewegungsfrequenz 50 Hz betrug und die Probentemperatur 25°C war. Die Umgebungstemperatur und -feuchtigkeit wurden auf die angegebenen Grenzwerte geregelt, und der berechnete Wert des Verschleißnarbendurchmessers wurde auf den standardisierten Wasserdampfdruck von 1,4 kPa korrigiert. Die Probenkugel war Stahl der Klasse 28 (ANSIB 3.12), AISI E-52100 mit einer Zahl der Rockwell-Härteskala "C" (HRC) von 58 bis 66 (ISO 6508) und einer Oberflächenbeschaffenheit von weniger als 0,05 µm Ra_a, und die untere Platte war AISI E-52000 Stahl, der aus einem geglühten Stahl maschinenbearbeitet worden war, mit einer Zahl auf der Vickers-Härteskala "HV30" von 190 bis 210 (ISO 6507/1). Es wurde auf eine Oberflächenbeschaffenheit von 0,02 µm Ra_a gedreht, geläppt und poliert.

Tabelle 1: Zusammenfassung der HFRR-Testbedingungen

Fluidvolumen, ml	3,6 ± 0,20	Probestückstahl	AISI E-52100
Fluidtemperatur, °C	25	Kugeldurchmesser, mm	6,00
Badoberfläche, cm ²	6,0 ± 1,0	Oberflächenbeschaffenheit (Kugel)	< 0,05 µm Ra
Hublänge, mm	1,0 ± 0,02	Härte (Kugel)	58 bis 66 Rockwell C
Frequenz, Hz	50 ± 1	Oberflächenbeschaffenheit (Platte)	< 0,02 µm Ra
verwendete Last, g	200 ± 1	Härte (Platte)	190 bis 210 HV 30
Testdauer, Minuten	75 ± 0,1	Umgebungsbedingungen	siehe Test

Tabelle 2: FIA-Analyse

Komponenten	1	2	3	4	5	6
Aromaten	22	22	21	21	44,7	38,7
Olefine	0,6	4,8	8,5	9,4	2,3	6,2
Schwefel*	9	-	-	-	51	180

gemessen durch UV-Fluoreszenz (ASTM D5453-93)

Tabelle 3: HFRR-Testergebnisse

Parameter	1	2	3	4	5	6
Olefingehalt (%)	0,5	5,0	8,5	9,5	2,3	6,2
Reibung	0,513	0,482	0,459	0,428	-	-
Verschleißnarbe (µm)	912	909	883	826	862	827

Tabelle 4: HFRR-Verschleißnarbe (μm) von Motorbenzin mit zunehmendem Olefin- und Schwefelgehalt

Olefine (Gew.%)	Schwefelgehalt (ppm)		
	< 10	50	180
0,5	912	862	827
5,0	909		
8,5	883		
9,5	826		

[0016] Die obigen Ergebnisse zeigen, dass Herabsetzung des Schwefelgehalt und des Aromatengehalts eine nachteilige Wirkung auf die Schmierfähigkeit hat. Sie zeigen auch, dass diese Verschlechterung rückgängig gemacht werden kann, indem der Olefingehalt des Kraftstoffs erhöht wird.

[0017] Für das RVP-Testen wurde Basiskraftstoff A gemäß der nachfolgend in Tabelle 5 gezeigten Zusammensetzung hergestellt, in der die Werte in Vol.-% angegeben sind.

Tabelle 5

Kraftstoff	Schwefel (ppm)	RVP (kPa)	Olefine (%)	Aromaten (%)	gesättigte Materialien (%)
A	9	52,1	0,3	22	77,5

[0018] Die RVP-Testergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 gezeigt:

Tabelle 6

Kohlenwasserstoff Zusatz Vol. %	RVP kPa	EtOH Zusatz Vol. %	RVP kPa	EtOH Wirkung kPa	durchschnittliche Wirkung
Basiskraftstoff A	52,1	5	58,6	6,5	
5 gesättigte Materialien	50,6	5	58,3	7,7	
10 gesättigte Materialien	50,4	5	58,5	8,1	7,9
15 gesättigte Materialien	50,6	5	58,4	7,8	
5 Olefine	51,2	5	58,7	7,5	
10 Olefine	52,2	5	59,2	7,0	7,3
15 Olefine	53,0	5	60,4	7,4	
5 Aromaten	48,3	5	55,9	7,6	
10 Aromaten	46,3	5	53,9	7,6	7,6
15 Aromaten	44,3	5	52,0	7,7	

Patentansprüche

1. Kraftstoffzusammensetzung, die Benzin mit einem Schwefelgehalt von weniger als 10 Gew.-ppm und einem Aromatengehalt von weniger als 25 Vol.-% umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung mindestens 5 Vol.-% Olefine umfasst und im Wesentlichen frei von jeglichen Ethern ist.
2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der der Schwefelgehalt der Kraftstoffzusammensetzung weniger als 5 Gew.-ppm beträgt.
3. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei der der Aromatengehalt der Zusammensetzung weniger als 20 Vol.-% beträgt.
4. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Kraftstoffzusammensetzung mindestens 10 Vol.-% Olefine umfasst, bezogen auf das Gesamtvolumen der Zusammensetzung.
5. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Kraftstoffzusammensetzung 10 bis 25 Vol.-% Olefine umfasst, bezogen auf das Gesamtvolumen der Zusammensetzung.

6. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das in der Zusammensetzung vorhandene Olefin ein oder mehrere C₃- bis C₁₀-Olefine umfasst.
7. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das in der Zusammensetzung vorhandene Olefin ausgewählt ist aus einem oder mehreren von Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en und Dec-1-en.
8. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 mit verminderter RVP (Dampfdruck nach Reid), die mehr als 0,5 Vol.-% Ethanol umfasst.
9. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 8, bei der die in der Zusammensetzung vorhandene Ethanolmenge im Bereich von 1,5 bis 10,0 Gew.-% der gesamten Kraftstoffzusammensetzung liegt.
10. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 8 oder 9, bei der die Zusammensetzung einen RVP-Wert unter 62 kPa (9 psi) hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen