



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 144 791

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 144 791 (44) 05.11.80 Int. Cl.³ 3(51) C 10 L 1/18
C 10 L 1/06
(21) WP C 10 L / 214 231 (22) 10.07.79

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
(72) Boczek, Alfred, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Döscher, Lutz,
Dipl.-Chem.; Schmidt, Harald, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.;
Stroukal, Horst; Welker, Jürgen, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna
-

(54) Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Treibstoffe

(57) Die Erfindung behandelt ein Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Ottokraftstoffe durch Behandlung des überlicherweise als VK-Komponente verwendeten straight-run-Benzins in der Weise, daß dieses vor dem Zumischen entparaffiniert wird, die abgetrennten n-Paraffine mit Luftsauerstoff oxydiert und anschließend hydriert werden. Die so umgesetzten n-Paraffine werden dann ganz oder zum Teil allein oder im Gemisch mit Methanol den anderen Treibstoffkomponenten in Mengen von 3 bis 25 Vol.-% zugesetzt. Der auf diese Weise hergestellte Treibstoff zeichnet sich durch hohe Klopfestigkeit aus, so daß der durch eine Reduzierung des Bleigehaltes eintretende Oktanzahlverlust ausgeglichen werden kann. Darüber hinaus wird durch dieses Verfahren ein Treibstoff mit verringertem Aromatengehalt und verringerter Schadstoffemission hergestellt. Bei Anwendung dieses Treibstoffes besteht nicht die Gefahr der Vergaservereisung. Das Verfahren kann in allen Raffinerien angewendet werden, in denen Treibstoffe erzeugt werden.



Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Treibstoffe

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bleiarmer Treibstoffe zum Betreiben von Ottomotoren mit verbesserter Klopfestigkeit, verringertem Aromatengehalt und verbesserter Abgaszusammensetzung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen durch Zusatz von Bleitetraethyl und/oder anderen Bleiverbindungen verbessert werden kann. Insbesondere zeigen straight-run-Benzine, die z. B. in Form des Leichtbenzins als Mischkomponente für handelsübliche Ottokraftstoffe Verwendung finden, durch ihren hohen Anteil an gesättigten Verbindungen, eine hohe Bleiempfindlichkeit. Die durch die Umweltschutzgesetzgebung geforderte Reduzierung bzw. völlige Beseitigung des Bleigehaltes von Ottokraftstoffen führt zu einem empfindlichen Oktanzahlverlust des Treibstoffes, der zur Vermeidung von Störungen beim Betrieb des Motors, durch geeignete Maßnahmen kompensiert werden muß.

LP 78117

Es ist bekannt, daß eine Erhöhung der Oktanzahl von straight-run-Benzinen dadurch erreicht werden kann, daß die in diesen Benzin enthaltenen n-Paraffine, die die Oktanzahl ganz erheblich herabsetzen, z. B. durch Adsorption an Molekularsieben abgetrennt werden. Diese Maßnahme hat jedoch den Nachteil, daß sie zu einer Verringerung der Ausbeute an Vergaserkraftstoff führt. Eine Verbesserung der Abgasqualität ist zudem auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Es ist auch bekannt, daß der durch die Bleiabsenkung bedingte Oktanzahlverlust durch einen erhöhten Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen zum Treibstoffgemisch kompensiert werden kann. Von Nachteil ist bei dieser Maßnahme, daß auf Grund des hohen Anteils aromatischer Kohlenwasserstoffe die Abgasqualität durch verstärkte Emission polycyclischer Aromaten verschlechtert wird.

Es ist weiterhin bekannt, daß ein Zusatz sauerstoffhaltiger Verbindungen eine Oktanzahlerhöhung des Treibstoffes sowie eine Verbesserung der Abgasqualität bewirkt. Als sauerstoffhaltige Verbindungen finden insbesondere Methanol im Gemisch mit höheren Alkoholen vor allem C_2-C_6 -Alkohole oder auch im Gemisch mit höheren Alkoholen und Äthern, insbesondere Methyl-tert.-butyläther (LP 7884), Verwendung. Der Nachteil dieser bekannten Lösung besteht darin, daß die höheren Alkohole in der Regel nicht im erforderlichen Umfang zur Verfügung stehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch ein geeignetes Verfahren bleiarmer bzw. bleifreie Treibstoffe für Ottomotoren zu erzeugen, die umweltfreundlich sind und einen hohen technischen Gebrauchswert besitzen.

LP 78117

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Ottomotorkraftstoffe, unter Zusatz von leichtem straight-run Benzin zu üblichen Treibstoffkomponenten erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das straight-run Benzin vor der Zugabe entparaffiniert und der entparaffinierte Anteil den Treibstoffkomponenten zugesetzt wird, die n-Paraffine mit Hilfe von Luftsauerstoff oxidiert und anschließend katalytisch hydriert werden und daß die sauerstoffhaltigen Komponenten, bestehend aus dem n-Paraffinoxidat oder einem Gemisch aus n-Paraffinoxidat und Methanol in Mengen von 3-25 Vol % den sauerstofffreien Treibstoffkomponenten beigemischt werden. Zweckmäßigerweise wird die sauerstoffhaltige Komponente in Form eines Gemisches, bestehend aus 9-75 Vol % n-Paraffinoxidat und 91 bis 25 Vol % Methanol, den sauerstofffreien Treibstoffkomponenten zugesetzt.

214 231

IP 78117

Ausführungsbeispiele

Für die Ausführungsbeispiele wurden folgende Komponenten verwendet:

Pyrolysebenzin, Reformat, entparaffiniertes Leichtbenzin, n-Paraffinoxydat und Methanol.

Beispiel 1:

Herstellung des n-Paraffinoxidates

Leichtes straight-run Benzin, mit einem n-Paraffingehalt von 13 % n-Pentan, 23 % n-Hexan und 5 % n-Heptan, wurde mit Hilfe von 5 Å-Molekularsieb entparaffiniert. Das erhaltene Desorbat bestand zu 92 % aus N-Paraffinen (C_5 - bis C_7). In einem Druckreaktor wurde das Desorbat mit Luftsauerstoff bei 120-150°C und einem Druck von 0,55 MPa in Gegenwart von Kobaltstearat oder Borsäure als Katalysator unter Erhaltung der Kohlenstoffkette oxidiert.

Das erhaltene n-Paraffinoxidat wurde mit Natronlauge gewaschen, die nicht umgesetzten n-Paraffine destillativ abgetrennt und in den Oxidationsreaktor zurückgeführt. Der n-paraffinfreie Rückstand wurde bei Normaldruck in Gegenwart eines Ni-Katalysators hydriert und als Treibstoffkomponente eingesetzt.

Bleiarmer und aromatenarmer Ottokraftstoff bestehend aus:

30 Vol.-% Pyrolysebenzin

30 Vol.-% Reformat

20 Vol.-% entparaffiniertem Leichtbenzin

20 Vol.-% einer Mischung aus je 50 Vol.-% n-Paraffinoxydat und Methanol

214 231

LP 78117

Beispiel 2:

Bleiarmer und aromatenarmer Ottokraftstoff bestehend aus:

- 30 Vol.-% Pyrolysebenzin
- 30 Vol.-% Reformat
- 15 Vol.-% entparaffiniertem Leichtbenzin
- 25 Vol.-% einer Mischung aus 48 Vol.-% n-Paraffinoxydat und
52 Vol.-% Methanol

Beispiel 3:

Bleifreier und aromatenarmer Ottokraftstoff bestehend aus:

- 25 Vol.-% Pyrolysebenzin
- 30 Vol.-% Reformat
- 25 Vol.-% entparaffiniertem Leichtbenzin
- 20 Vol.-% einer Mischung aus 25 Vol.-% n-Paraffinoxydat
und 75 Vol.-% Methanol

Beispiel 4:

Bleiarmer und aromatenarmer Ottokraftstoff bestehend aus:

- 50 Vol.-% Reformat
- 25 Vol.-% entparaffiniertem Leichtbenzin
- 25 Vol.-% einer Mischung aus 60 Vol.-% n-Paraffinoxydat und
40 Vol.-% Methanol

Beispiel 5:

Bleifreier und aromatenarmer Ottokraftstoff bestehend aus:

- 50 Vol.-% Reformat
- 30 Vol.-% entparaffiniertem Leichtbenzin

214 231

LP 78117

20 Vol.-% einer Mischung bestehend aus 25 Vol.-% n-Paraffin-
oxydat und 75 Vol.-% Methanol

Beispiel 6:

Bleiarm und aromatenarmer Ottokraftstoff bestehend aus:

30 Vol.-% Pyrolysebenzin

30 Vol.-% Reformat

25 Vol.-% entparaffiniertem Leichtbenzin

15 Vol.-% n-Paraffinoxidat

Nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Eigenschaften
verschiedener erfindungsgemäßer Treibstoffe im Vergleich mit
Treibstoffen konventioneller Zusammensetzung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Treibstoffe erhalten,
die sich durch reduzierten Bleigehalt, verringertem Aro-
matengehalt und damit verbunden umweltfreundlicher Abgaszusammen-
setzung bei gleichzeitig verbesserter Klopfestigkeit auszu-
zeichnen.

Tabelle: Oktanzahlvergleich konventioneller mit erfindungsge-
mäßigen Treibstoffen

Bei- spiel Nr.	Pyrolyse- benzin Vol.-%	Refor- mat Vol.-%	Leicht- benzin Vol.-%	Leicht- benzin entparaf- finiert Vol.-%	n-Paraf- fin-Oxydat Vol.-%	Methanol Vol.-%
-	40	30	30	-	-	-
1	30	30	-	20	10	10
2	30	30	-	15	12	13
3	15	30	-	25	5	15
-	-	66	34	-	-	-
4	-	50	-	25	15	10
5	-	50	-	30	5	15
6	30	30	-	25	15	-

Bei- spiel Nr.	Verblei- ungsgrad g Pb/l	ROZ	MOZ	Aro- maten- gehalt %	Abgasuntersuchungen nach EFA	
					CO	CH
					g/Test	
-	0	89,2	81,3	48,7	187	6,3
	0,4	98,1	88,6		-	-
1	0	95,5	84,3	40,7	-	-
	0,1	99,1	88,2		-	-
2	0	96,7	86,1	40,6	153	5,1
	0,1	99,9	89,6		-	-
3	0	99,8	89,2	36,8	151	5,4
	-	-	-		-	-
-	0	84,3	78,7	31,9	-	-
	0,4	94,1	87,8		-	-
4	0	89,6	83,4	24,4	-	-
	0,1	94,2	87,7		-	-
5	0	96,4	87,2	24,5	157	5,0
	-	-	-		-	-
6	0,1	96,1	85,1	40,2	161	5,5

214 231

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Treibstoffe mit erhöhter Klopfestigkeit, verbesserter Abgaszusammensetzung und niedrigem Bleigehalt durch Zusatz von leichtem straight-run-Benzin zu üblichen Treibstoffkomponenten, gekennzeichnet dadurch, daß das straight-run-Benzin vor der Zugabe zur Entfernung der niederoktanigen n-Paraffine einem Entparaffinierungsprozeß unterworfen wird, der entparaffinierte Anteil den Treibstoffkomponenten zugesetzt, die n-Paraffine oxydiert, anschließend katalytisch hydriert und das Paraffinoxidat allein oder im Gemisch mit Methanol den Treibstoffkomponenten zugesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die sauerstoffhaltigen Komponenten bestehend aus dem Paraffinoxidat oder einem Gemisch aus Paraffinoxidat und Methanol in Mengen von 3-25 Vol.-% den sauerstofffreien Treibstoffkomponenten beigemischt werden.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die sauerstoffhaltigen Komponenten in Form eines Gemisches bestehend aus 9-75 Vol.-% n-Paraffin-Oxydat und 91-25 Vol.-% Methanol den sauerstofffreien Treibstoffkomponenten zugesetzt werden.