



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254646

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 43/04

(22) Přihlášeno 26 06 86

(21) PV 4747-86.Y

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., PRAŽÁK VÁCLAV ing.,

POKORNÝ PETR ing., KOČVARA LUDĚK ing., LITVÍNOV

(54) Způsob výroby oxibenzinu obsahujícího terc. alkylmetylétery

Popisuje se výroba oxibenzinu obsahující terciární alkylmetylétery zbaveného pryskyřičnatých látek z olefinických uhlovodíkových směsí a metanolu. Pracuje se při energeticky výhodných podmínkách na kombinaci hydrogenačního a kyselého katalyzátoru za přítomnosti plynů obsahujících vodík. Získaný produkt lze přímo vmíchat do vysokooktanových nízko- a bezolovnatých autobenzinů.

Vynález se týká výroby oxibenzinu obsahujícího terciální alkylmetylétery, zbaveného pryskyřičnatých látek, olefinických uhlovodíkových směsí a metanolu, přičemž se pracuje za energeticky výhodných podmínek na kombinaci hydrogennačního a kyselého katalyzátoru za přítomnosti plynů obsahujících vodík.

Nízkooolovnaté a neolovnaté autobenziny s vysokými oktanovými čísly jsou již nyní nemyslitelné bez kyslíkatých derivátů uhlovodíků, zvláště éterů a alkoholů. Ty mají velmi vysoká směsná oktanová čísla a v relativně malých koncentracích významně zlepšují kvalitu autobenzinů. Obsahy kyslíkatých sloučenin se limitují podle koncentrace kyslíku a u alkoholů se povoluje obsah jen 3 až 8 % obj. Étery, zvláště pak typy netvořící peroxidy tj. v první řadě terc. alkylmetylétery, mohou dosahovat koncentrace až 15 % obj. bez problémů s úpravami motorů.

Výroba éterů uvedeného typu vychází z isoolefinů s kvarterním uhlíkem v molekule, z nichž nejjednodušší je isobutylen a dva isoamyleny, 2-metylbuten -1 a -2. Tyto olefiny jsou složkou produktů tepelného i katalytického krakování, v nichž se jejich koncentrace pohybuje v rozmezí 20 až 35 % hmot. Významnou nečistotou uvedených olefinických směsí jsou dieny v koncentracích až několika % hmot. Kromě acyklických olefinů jsou typickou součástí též cyklopenteny.

Reakce isoolefinů s metanolem je rovnovážná a se zvyšujícím se uhlíkovým číslem je rovnováha posunuta na stranu vstupních surovin a rychlost tvorby éterů je v rozmezí teplot do 100 °C nižší u vyšších homologů. Obvyklým katalyzátorem éterifikace je kyselý porézní katex, např. styren - divinylbenzenový kopolymér. Při teplotách mezi 50 až 90 °C reagují zbytkové dieny za tvorby zjevných pryskyřic, které dávají produktu hnědou barvu a stanoví se jako nepromyté nebo promyté pryskyřice. Ty jsou nežádoucí součástí produktu a je třeba je z něho destilačně odstranit. To zvyšuje energetickou náročnost procesu.

Vynález přináší řešení výroby oxibenzinu obsahujícího terc.alkylmetylétery bez pryskyřičnatých látek vycházející z olefinických uhlovodíkových směsí a metanolu. Způsob výroby je charakterisován tím, že se směsí 0,9 až 1,5 molu metanolu se surovinou obsahující 1 mol terciálních olefinů v olefinické uhlovodíkové směsi, zahřívá se na teplotu 50 až 90 °C pod tlakem 1 až 4 MPa za přítomnosti 10 až 50 objemů vodíku na objem směsné suroviny za přítomnosti za sebou zařazených hydrogennačních a éterifikačních katalyzátorů v nejméně dvou reakčních stupních, přičemž poměr objemů hydrogennační a éterifikační zóny je 1:1 až 1:5,

Olefinická uhlovodíková směs pochází z katalytického krakování nebo termického štěpení uhlovodíků a obsahuje C₄ až C₉, výhodně C₅ a/nebo C₆ terc.olefiny v koncentraci 10 až 50 % hmot. Jako hydrogennační plyn je nejvýhodnější plyn z katalytických reformingů. Katalyzátory jsou pro hydrogennační stupeň 0,1 až 0,5 % hmot. palladia na gama-alumině a éterifikační katalyzátor je porézní styren-divinylbenzenový katex v H⁺ - formě se specifickým povrchem 5 až 50 m²/g.

Rozborem způsobu podle vynálezu vynikne především rozsah surovin, pracovní podmínky a typy katalyzátorů. Výhodou způsobu podle vynálezu je možnost užívat užších nebo širších řezů obsahujících i směsi isoolefinů v širších frakcích nebo užších frakcích a to z různých postupů přeměn uhlovodíků. Vzniká tím oxibenzin, v němž jsou zbylé složky olefinické suroviny, terc.alkylmetyléter nebo jejich směs a zbytek metanolu. Volbou podmínek v uvedeném rozsahu lze též regulovat obsah olefinů a tím oktanové číslo frakce motorovou metodou, což je významné zvláště pro bezoolovnaté autobenziny.

V uvedeném příkladu jsou konkrétní výsledky studia výroby oxibenzinu z olefinické suroviny a vlastnosti oxibenzinu.

P ř í k l a d

Připravila se reakční směs pro směsnou hydrogenaci a éterifikaci složená z lehkého pyrolýzního benzínu vroucího do 65 °C (LPB) převážně obsahujícího C₅-uhlovodíky a z 10 % hmot. metanolu. Ve směsi byl molární poměr mezi reaktivními isoolefiny s terc. uhlíkem a metanolem 1:1,1. LPB obsahoval 2,75 % hmot. dienu.

V průtočném reaktoru byly upraveny za sebou dvě katalytické vrstvy a to hydrogenační katalyzátor (0,3 % hmot. palladia na gama-alumině) a katex v H⁺ formě se specifickým povrchem 25 m²/g.

V paralelním případě se v reaktoru umístilo stejné množství jen katexu v H⁺ formě. Podmínky obou pokusů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 představuje dále produkty z obou postupů, kombinovaného a éterifikačního. Markantní rozdíl tkví v obsahu pryskyřic, barvě vzorku a oktanové charakteristice. Obsah éteru (TAME) je přibližně stejný, z čehož vyplývá, že nedochází k hydrogenaci isoolefinů s terc. uhlíkem před jejich éterifikací. Je patrné, že probíhá též částečně hydrogenace cyklopentenu na cyklopentan. To má příznivý vliv na oktanové číslo motorovou metodou produktu získaného kombinovaným procesem.

T a b u l k a 1

Pracovní podmínky a produkty při výrobě oxibenzínu.

Podmínky:

	dusík	vodík
medium		
tlak MPa	1,5	1,5
teplota °C	80	80
prosazení obj./obj. h	1	1
proces	éterifikace	postup dle vynálezu
kvalita produktu:		
d ₂ O	0,711	0,710
barva	hnědá	bezbarvá
nepromyté pryskyřice mg/100 ml	74,4	12,2
promyté pryskyřice mg/100 ml	71,8	3,6
dieny % hmot.	1,30	0,39
obsah TAME % hmot.	25,39	27,55
obsah metanolu % hmot.	5,76	5,27
éterifikovatelné olefiny % hmot.	10,5	10,0
cyklopenten % hmot.	8,7	4,8
cyklopentan % hmot.	18,0	21,7
Br-číslo g Br/100 g	79,2	62,3
OČVM	97	99
OČMM	78	81

Podobných výsledků se dosáhlo s lehkým krakovým benzinem obsahujícím C₄ až C₇ olefiny s kvarterním uhlíkem v řetězci. Reakční rychlosti klesaly v poměru 2:1:0,5:0,3 mezi C₄ až C₇ olefiny.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby oxibenzinu obsahujícího terc. alkylmetylétery zbaveného pryskyřičnatých látek z olefinických uhlovodíkových směsí a metanolu vyznačený tím, že se smísí 0,9 až 1,5 molu metanolu s 1 molem terciálních olefinů v olefinické uhlovodíkové směsi, zahřívá se na teplotu 50 až 90 °C pod tlakem 1 až 4 MPa za přítomnosti 10 až 50 objemů vodíku na objem směsné suroviny za přítomnosti za sebou zařazených hydrogenačních a éterifikačních katalyzátorů v nejméně dvou reakčních stupních, přičemž poměr hydrogenační zóny k éterifikační je v objemovém poměru 1:1 až 1:5.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že olefinická uhlovodíková směs pochází z katalytického krakování nebo z termického štěpení uhlovodíků a obsahuje C₄ až C₉ výhodně a/nebo C₆ terciální olefiny v koncentraci 10 až 50 % hmot.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že se jako hydrogenační plyn přivádí reformin-gový vodík dosahující 60 až 90 % obj. vodíku vedle C₁ až C₄ nasycených uhlovodíků.

4. Způsob podle bodu 1 až 3 vyznačený tím, že hydrogenační katalyzátor obsahuje 0,1 až 0,5 % hmot. palladia na gamaalumině a éterifikační katalyzátor je styren-divinylbenzenový porézní katex v H⁺ formě se specifickým povrchem 5 až 50 m²/g.