



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229 708

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 19 03 81
(21) PV 2005-81

(51) Int. Cl.³
C 10 L 1/02

(40) Zverejnené 28 10 83
(45) Vydané 01 05 86

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing.DrSc., NOVÁKY,
VESELÝ VÁCLAV prof.ing.DrSc.,
BAXA JOZEF doc.ing.CSc.,
TRUBAČ KAROL ing., BRATISLAVA,
KAVALA MIROSLAV ing., KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA,
JUREČEKOVÁ EMÍLIA ing., ŽABOKREKY NAD NITROU

(54) Pohonné látky alebo komponenty pohonných látok
a spôsob ich výroby

Pohonné látky alebo komponenty pohonných látok s prímiesami vody na báze alifatických kyslíkatých zlúčenín pozostávajúce z 1 až 95 hmot. uhľovodíkov obsahujúcich 0,1 až 20 % hmot. diizolefínov s 8 a/alebo 10 atómami uhlíka v molekule 5 až 98 hmot. častí najmenej dvoch roznych látok obecného vzorca R_1OR_2 , kde R_1 je vodík alebo alkyl alebo hydroxyalkyl s 1 až 8 atómami uhlíka a R_2 je alkyl- so 4 až 5 atómami uhlíka, s výhodou s terciárnym uhlíkom a 0,01 až 8 hmot. častí vody a/alebo 0,05 až 35 hmot. častí aspoň jednej látky obecného vzorca R_3COR_4 , kde R_3 a R_4 predstavujú vodík, alkyl alebo alkoxy s 1 až 8 atómami uhlíka. Pripravujú sa posobením olefinu alebo zmesi olefinov so 4 až 7 atómami uhlíka v molekule, obsahujúcimi terciárny uhlík na vodnatý alkohol alebo zmes vodnatých alkoholov R_1OH pri teplote 40 až 160 °C, tlaku 0,1 až 5 MPa, za bazického účinku kyslých katalyzátorov.

Vynález sa týka kyslíkatých pohonných látok alebo komponentov pohonných látok s prímiesami vody, na báze zmesí alifatických kyslíkatých zlúčenín, ďalej uhl'ovodíkov, ktoré možno technicky jednoduchým procesom pripraviť nielen z typických palivárskych a petrochemických surovín, ale tiež surovín z biochemických, mikrobiologických a zvlášť fermentačných procesov.

Od pohonných látok pre zážihové motory sa vyžaduje odolnosť voči klepaniu, ktorá sa vyjadruje ich oktánovým číslom (OČ), stanoveným napr. podľa výskumnej (VM) alebo motorovej metódy (MM). Donedávna na zlepšenie tejto odolnosti sa pridávali do benzínov temer výhradne tetraalkylolová, tetraetylolová, tetrametylolová alebo tetra(metyletyl)olová. Používanie týchto látok ako antidetonátorov je z ekonomického hľadiska veľmi efektívne, ale z ekologického hľadiska má závažné nedostatky; aerosóly olova vo výfukových plynoch otravujú životné prostredie a otravujú aj katalyzátory používané v reaktoroch motorov na zneškodňovanie plynných škodlivín vo výfukových plynoch. Hľadájú sa tak organokovové i nekovové zlúčeniny, ktoré by udeľovali uhl'ovodíkovým palivám - benzínom vysoké oktánové číslo, boli technicky a ekonomicky dostupné a nezat'ážovali prostredie škodlivinami.

Tak sa navrhlo a používa sa väčší počet takýchto látok. Z nekovových organických zlúčenín okrem dávno známych arómatov nadobúdajú opäť veľký význam niektoré kyslíkaté látky:

alkoholy [Petrole Informations, No 1505, 65, 67 (1979); ECN 33, No 909, 6 (1979); Mayer a iní: Przemysl. chem. 58, 228 (1979)], étery [NSR pat. 1 127 141; USA pat. 1 968 601, 2 282 462, 2 197 023, 3 135 807 a 3 906 054; Drel, Branstetter: Natl. Advisory Comm. Aeronaut., Tech. Note No 2070, str. 58 (1950); Oil and Gas J. 77, No 1, 76 (1979); Pecci Floris: Hydrocarbon Process. 56, No 12, 98 (1977)], ketóny a voda [Talisman, Semenova: Chim. i technol. tipliv i masel, No 8, 27 (1980)]. Vlastnosti niektorých z nich sú

zrejme [Chem. Eng., 23. 10. 1978, s. 101; Trubač, Veselý, Lábaj, Revús: Ropa a uhlie 19, 265 (1977)] z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Kyslíkatá látka	OČ VM	OČ MM	OČ VM zmesné
metanol	105	92	135 - 145
etanol	104	92	130
izopropylalkohol	104	95	125 - 140
terc-butylalkohol	105	97	110 - 115
diizopropyléter (DIPE)	118	97	110 - 130
metyl-terc-butyléter (MTBE)	116	98	110 - 130
metyl-terc-amyléter (TAME)	102	99	110 - 115

Látky uvedené v tab. 1 pridané v menších koncentráciách (napr. do 30 %) do benzínov sa správajú tak, ako by mali vyššie OČ VM, teda ide o tzv. zmesné OČ VM. Zmesné OČ závisí od koncentrácie látky v benzíne a závisí aj od chemického zloženia benzínu. Vhodné kombinácie umožňujú získavať pohonné látky s vysokým OČ bez prísady alkylolova.

Z kyslíkatých látok zvlášť značný význam nadobudol metanol [Mayer a iní: Przemysl Chem. 58, 228 (1979); ECN 29, No 758, 46 (1976); Glass E. C. a iní: Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. 18, No 4, 288 (1979)], etanol (Chem. Age 1, 8. 8. 1980), ktorý inak už predtým sa dve desaťročia používal v konc. okolo 20 % v benzíne v Československu, nedávno sa zaviedol v Brazílii ako tzv. gasohol, čo je zmes až 30 % etanolu v benzíne, ďalej terc-butylalkohol [Pétrole Inform., No 1505, 65, 67 (1979); ECN

33, No 909, 6 (1979)] a zvlášť metyl-terc-butyléter [Radčenko, Čikoš, Englin, Palai, Laki, Levinson, Tot, Maljavinskij, Niklov: Chim. i technolog. topliv i masel No 5, 6 (1976); Oil Gas J.: 76, No 26, 62 (1978); Pecci, Floris: Hydrocarbon Processing 1977, 56, No 12, 98; Informations Chimie 1977, No 171, 241; NSR pat. 2 629 769 a 2 646 333; Csikós R. a iní: Ropa a uhlie 22, 125 (1980); švajč. pat. 605 508; Ancilotti F. a iní: J. Catal. 46, 49 (1977)]. Diizopropyléter sa už dávno používal ako komponent leteckých benzínov. Zaujíma sa záujem o metyl-terc-amyléter (Gulf Oil of Canada) a vysokooktánovým komponentom benzínov je aj acetón, ktorý môže byť podobne ako etanol nielen produktom petrochémie, ale tiež lignochémie i fermentačných procesov (acetón - butanolevé kvasenie). S prímiesou acetónu v benzíne jazdili napr. aj vozidlá v Slovenskom národnom povstaní.

Technickou i ekonomickou prednosťou využívania uvedených kyslíkatých palív samotných alebo v zmesi so známymi uhľovodíkovými palivami okrem evidentného zníženia škodlivosti pre životné prostredie z nich vznikajúcich spalín, je dostatok východiskových surovín nielen z hlbokého a chemického spracovania ropy, ako metanolu, etanolu, terc-butylalkoholu, izobutylénu, izoamylénov, ale aj z uhlia z recentných, napr. glycidických surovín.

Avšak na strane druhej, ich nevýhodou je skutočnosť, že pri výrobe či izolácii sa dostáva do produktu aj voda. Tak napr. surový metanol z vysekotlakovej, tak aj stredotlakovej syntézy obsahuje až 10 % vody, fermentačný i syntetický etanol vzniká v značnom zriedení a navyše komplikuje delenie azeotropu etanolu s vodou. To isté platí o syntetickom izopropylalkohole, terc-butylalkohole alebo aj o produktoch acetón - butanolevého kvasenia.

Tento problém riešia pohonné látky a spôsob ich výroby podľa tohto vynálezu.

Pohonné látky alebo komponenty pohonných látok s prímiesou vody na báze alifatických kyslíkatých zlúčenín s 1 až 15 atómami uhlíka v molekule a tiež uhľovodíkov podľa vynálezu pozostávajú z 1 až 95 hmot. častí uhľovodíkov obsahujúcich 0,1 až 20 % hmot. diizoolefinov s 8 a/alebo 10 atómami uhlíka v molekule, 5 až 98 hmot. častí najmenej dvoch rôznych látok obecného vzorca R_1OR_2 , kde R_1 je vodík alebo alkyl- alebo hydroxyalkyl s 1 až 8 atómami uhlíka a R_2 je alkyl- so 4 až 5 atómami uhlíka, s výhodou s terciárnym uhlíkom a 0,01 až 8 hmot. častí vody a/alebo 0,05 až 35 hmot. častí aspoň jednej látky obecného vzorca R_3COR_4 , kde R_3 a R_4 sú rôzne alebo zhodné a predstavujú vodík, alkyl alebo alkoxy s 1 až 8 atómami uhlíka.

Spôsob výroby pohonných látok alebo komponentov pohonných látok podľa tohto vynálezu je založený na tom, že na alkohol alebo zmes alkoholov obecného vzorca R_1OH , v ktorom R_1 je alkyl alebo hydroxyalkyl- s 1 až 8 atómami uhlíka, s obsahom vody, prípadne tiež s prísadou ďalšej alebo ďalších ľahko horľavých komponentov, ako acetónu, zmesi ketónov, nízkomolekulárnych esterov, acetálov sa pôsobí za katalytického účinku kyslých katalyzátorov pri teplote 40 až 160 °C, s výhodou 70 až 100 °C a tlaku 0,1 až 5 MPa, s výhodou 1 až 3 MPa, olefinom alebo zmesou olefinov so 4 až 7 atómami uhlíka v molekule, obsahujúcich terciárny uhlík, s výhodou metylpropénom a metylbuténmi, pričom jednotlivý olefin C_4 až C_7 alebo zmes olefinov s terciárnym uhlíkom v molekule môžu byť samostatné alebo v zmesi s inými uhľovodíkmi, ako rovnoreťazcovými olefinmi, diénmi, parafínmi, nafténmi a aromátmi.

Tak na vodnatú kyslíkatú látku, napr. vodný roztok alkoholov, ďalej zmesi alkoholov s obsahom vody, zmesi alkoholov, éterov, ketónov, esterov a vody sa pôsobí olefínom alebo zmesou olefínov, ktoré majú v molekule terc-uhlík. Alebo na zmes olefínov, ktoré majú v molekule terc-uhlík, resp. na zmes olefínov s terc-uhľovodíkom, prípadne tiež zmesi týchto olefínov s inými uhľovodíkmi, sa pôsobí príslušným vodnatým alkoholom alebo ketónom alebo ich zmesami, za katalytického účinku kyslých katalyzátorov. Reakciou medzi alkoholmi a olefínmi vzniknú vysokooktánové alkyl-terc-étery a medzi vodou a olefínmi terc-alkoholy s vysokým OČ, ktoré sa v zmesi s benzínovými uhľovodíkmi prakticky neodmiešavajú a naopak, znižujú citlivosť voči vode takých zmesí, ktoré sú citlivé, napr. ak obsahujú voľný metanol alebo etanol. Zrejmy je synergický účinok jednotlivých komponentov. Ďalšou výhodou vynálezu je možnosť vhodne kombinovať pohonné látky ako na báze fosilných, tak aj nefosilných východiskových surovín, možnosť úspory energií, inak potrebných na odstraňovanie vody z kyslíkatých komponentov, napr. z vodnatých roztokov alkoholov alebo ketónov fyzikálnymi procesmi (azeotropickou alebo extrakčnou destiláciou, extrakciou rozpúšťadlami, izoláciou adsorbentami ap.) a navyše, v zhodnotení prítomnej vody na hodnotné oktánové komponenty pohonných hmôt. Okrem toho, prípadné malé zvyšné množstvá vody (približne do 4 %) kvalitu pohonnej zmesi nielen nezhoršujú, ale oktánové číslo zlepšujú; tak voda v množstve do 3 % sa chová ako komponent so zmesným OČ VM 115 až 130 [Trubač a kol.: Ropa a uhlie 19, 265 (1977)].

Alkohol alebo zmes alkoholov obecného vzorca R_1OH (spravidla aj za prítomnosti vody), v ktorom R_1 je alkyl- alebo hydroxyal-

kyľ- s 1 až 8 atómami uhlíka, sú hlavne metanol, etanol, izopropylalkohol, n-propanol, alylalkohol, n-butanol, izobutanol, terc-butylalkohol, sek-butanol, C₅-alkoholy (n-amylalkohol, izoamylalkohol, sek-butylkarbinol, metylpropylkarbinol, metylizopropylkarbinol, dietylkarbinol, dimetyľetylkarbinol, terc-butylkarbinol), rovnoreťazcové i s rozvetveným reťazcom alkoholy C₆ až C₈, ďalej monoetylénglykol, dietylénglykol, propylénglykol, trietylénglykol, dipropylénglykol.

Ako ďalšie vhodné komponenty prichádzajú do úvahy acetón, metyletyľketón, mezityloxiď, metylizobutylketón a vyššie ketóny s počtom uhlíkov až 8, étery s počtom uhlíkov až 8, ako metyléter, dietyléter, metyletyľéter. Ďalej acetaldehyď, monometyľacetál, dimetyľacetoaldehyďacetál, nižšie mastné kyseliny (mäřvčia, octová) a ich estery. Zvlášť vhodnými východiskovými kyslíkatými surovinami môžu byť surový metanol, surový etanol a izopropylalkohol, destilačné zvyšky z výroby etanolu, izopropylalkoholu, destilačné zvyšky z výroby kvasného etanolu, tzv. pribudlina ap.

Ako olefinická surovina prichádzajú do úvahy okrem čistých olefínov s terc-uhlíkom v molekule, ako izobutén, izoamylén, izohexén, zvlášť vhodné sú predovšetkým technické zmesi uhľovodíkov, ako surová pyrolýzna C₄-frakcia, ďalej odbutadienizovaná pyrolýzna C₄-frakcia, C₄-frakcia a C₅-frakcia z katalytického krakovania a ďalších zmesí uhľovodíkov, obsahujúcich izobutén a/alebo izoamylény, z ktorej či už s vodou alebo alkoholom s vysokou selektivitou reaguje izobutén a/alebo izoamylény za tvorby terc-butylalkoholu alebo alkyl-terc-butyléterov a/alebo terc-amylalkoholu alebo terc-amyléterov. Podobné platí o uhľovodíkových frakciách C₆, obsahujúcich rozvetvené olefíny.

Kyslými katalyzátormi adície sú silné minerálne kyseliny, ako kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná, ale aj organické sulfokyseliny, ako kyselina benzénsulfónová, kyselina p-toluénsulfónová ap. Vhodnejšie sú však "ansolvokyseliny", ako oxid fosforečný, oxid fosforečný na nosiči, kyseliny fosforečné a polyfosforečné na nosičoch, sulfónované polyméry, ako sulfónovaný polyetylén, sulfónovaný polypropylén, sulfónované živice (sulfónovaná kopolymérna styren - divinylbenzénová živica, sulfónová fenolformaldehydová živica), katexy v H-forme, kyslé a zvlášť silnokyslé zeolity.

Ďalšie podrobnosti, týkajúce sa zloženia pohonných látok a/alebo komponentov pohonných látok a spôsobu ich výroby, ako aj výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 5 dm³ sa naváži 250 g etanolu s obsahom 13,4 % hmot. vody, ďalej 75 g sulfónovanej styren - divinylbenzénovej živice - katexu v H-forme o celkovej výmennej kapacite 5,59 mmolekvivalentu/g a po uzavretí autoklávu a odstránení vzduchu sa vovedie 1 200 g v podstate odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcie tohto zloženia (v % hmot.): propán = 0,1; propén = 0,1; 1,3-butadién = 2; izobután = 3,1; izobutén = 43,4; 1-butén = 32,2; cis-2-butén = 2,9; trans-2-butén = 6,0; izopentán = 0,4; n-bután = 9,7; oxid uhličitý = 0,1. Potom sa vovedie dusík do pretlaku 2 MPa a za neustálej rotácie prebieha adícia vody a etanolu na izobutén pri teplote 80 ± 1 °C počas 5 h. Po ochladení autoklávu na 10 °C sa z neho vypustí plyn-

ná fáza a surový kvapalný produkt v množstve 525 g sa vyberie a analyzuje. Pozostáva (v % hmot.) z 30,6 izobuténu a ďalších komponentov C₄-frakcie, 56,4 etyl-terc-butyléteru, 9,1 terc-butylalkoholu, 3,7 etanolu a 0,4 vody.

Príklad 2

Do autoklávu špecifikovaného v príklade 1 sa naváži 500 g etanolu s obsahom 13,4 % hmot. vody, 100 g katexu v H-forme a po odstránení vzduchu 1 250 g izobuténu. Nato sa ešte vovedie do autoklávu dusík do pretlaku 2 MPa a začne sa s rotáciou a vyhrievaním autoklávu na teplotu 80 ± 1 °C. Získa sa 1 535 g surového kvapalného produktu tohto zloženia (v % hmot.): 20,5 izobuténu; 43,9 etyl-terc-butyléteru; 31,7 terc-butylalkoholu; 2,7 etanolu a 1,2 vody. Konverzia izobuténu tak dosahuje 61,3 %; selektivita na etyl-terc-butyléter 50,1 % a terc-butylalkohol 49,9 %. Zo surového produktu sa potom oddestiluje izobutén.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len miesto 500 g vodného roztoku etanolu sa použije 500 g izopropylalkoholu s obsahom 13,4 % hmot. vody. Počas 5 h sa získa 1 325 surového kvapalného produktu tohto zloženia (v % hmot.): 24,4 izobuténu; 44,0 izopropyl-terc-butyléteru; 4,3 terc-butylalkoholu; 22,6 izopropylalkoholu; 0,4 vody a 4,3 diizobuténov.

Príklad 4

229 708

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm^3 sa naváži 50 g katexu v H-forme, potom 350 g pribudliny o t. v. 84 až $132,5^\circ\text{C}/101 \text{ kPa}$, č. kyslosti 1,82 tohto zloženia (v % hmot.): etanol = 5,2; n-propanol = 1,7; izopropylalkohol = 1,8; izobutanol = 8,7; izoamylalkohol = 67,3; vyššie alkoholy 2,6; voda = 12,7. Potom po odstránení vzduchu sa pridá 180 g izobuténu a dusík do pretlaku 2 MPa. Potom za neustálej rotácie sa obsah autoklávu vyhreje na 80°C a pri tejto sa udržiava počas 4 h. Potom sa obsah autoklávu ochladí, vypustí sa plynny a napokon po odfiltrovaní katalyzátora kvapalný podiel, ktorého hmotnosť je 510 g. Zloženie kvapalného podielu je takéto (v % hmot.): izobutén = 1,95; etyl-terc-butyléter = 2,34; n-propyl-terc-butyléter = 1,32; izobutyl-terc-butyléter = 0,82; terc-butylalkohol = 10,44; etanol = 0,87; n-propanol = 1,38; izobutanol = 1,05; izoamylalkohol = 21,52; izoamyl-terc-butyléter = 26,1; voda = 3,9; vyššie alkoholy a alkyl-terc-butylétery s alkylmi C_5 až C_8 = 26,5.

Príklad 5

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele, špecifikovaného v príklade 4 sa pridá 50 g katexu v H-forme a 250 g pribudliny tiež špecifikovanej v príklade 4. Potom po odstránení vzduchu sa naváži 200 g v podstatnej miere odbutadienizovanej C_4 -frakcie špecifikovanej v príklade 1 (so 43,4 % hmot. izobuténu). Syntéza sa uskutočňuje pri teplote $85 \pm 1^\circ\text{C}$ počas 3 h. Po odplynení a oddelení katalyzátora získa sa 340 g kvapalného produktu tohto zloženia

(v % hmot.): C_4 -frakcia = 1,5; etyl-terc-butyléter = 1,6; n-propyl-terc-butyléter = 0,4; izobutyl-terc-butyléter = 0,3; terc-butylalkohol = 18,8; etanol = 6,5; n-propanol = 2,3; izobutanol = 6,9; izoamyl-terc-butyléter = 7,8; voda = 4,1; izoamylalkohol = 47,5; vyššie alkoholy a alkyl-terc-butylétery = 2,3.

Príklad 6

Meranie vplyvu zmesi hlavne éterov, terc-butylalkoholu, alkoholov a vody pripravených napr. podľa príkladov 1 až 5, na oktanové čísla podľa výskumnej metódy (OČ VM) a motorovej metódy (OČ MM) sa robí na oktanovom stroji OKC čs. výroby, pričom prvá sa uskutočňuje pri 600 ot/min a druhá pri 900 ot/min. Z prírastkov OČ sa vypočítava zmesné OČ. Výsledky vplyvu čistého metyl-terc-butyléteru (MTBE) (96,8 % hmot. metyl-terc-butyléteru; 0,6 % hmot. diizobuténu; 0,1 % hmot. metanolu; 0,03 % hmot. terc-butylalkoholu; 2,3 % hmot. rozpustenej C_4 -frakcie a 0,16 % hmot. vody) a technického metyl-terc-butyléteru (80,0 % hmot. metyl-terc-butyléteru; 0,1 % hmot. terc-butylalkoholu; 18,5 % hmot. metanolu; 1,03 % hmot. pyrolýznej C_4 -frakcie a 0,46 % hmot. vody) na OČ VM a OČ MM základových motorových benzínov sú v tabuľke 2.

Príklad 7

V motorovom benzíne s OČ VM 91,6 a OČ MM 85 zvýši prísada 15 % techn. MTBE špecifikovaného v príklade 6 OČ VM na 99,1 a OČ MM na 86,8.

T a b u l k a 2

	OČ VM	Prírastok OČ VM	OČ MM	Prírastok OČ MM	Citlivosť, t.j. rozdiel OČ/VM-MM/ OČ VM a OČ MM	Zmesné OČ	
						VM	MM
Základový benzín pre Super	91,8	-	85,0	-	6,8	-	-
85 č. zákl. benzínu + 15 č. MTBE techn.	95,7	3,9	86,8	1,8	8,9	117	97
85 č. zákl. benzínu + 15 č. MTBE čistý	97,3	5,5	87,4	2,4	9,9	128	101
Základový benzín pre Special	87,4	-	79,9	-	7,5	-	-
85 č. benzínu + 15 č. MTBE techn.	92,7	5,3	83,0	3,1	9,7	122	100
Základový benzín	-	-	84,5	-	-	-	98
Zákl. benzín + 15 % MTBE techn.	-	-	86,45	1,95	-	-	-
Zákl. benzín + Pb g/dm ³ 0,1324	-	-	88,9	4,4	-	-	-
Zákl. benzín + Pb g/dm ³ 0,2648	-	-	90,5	6,0	-	-	-
Zákl. benzín + Pb g/dm ³ 0,3970	-	-	91,2	6,70	-	-	-
Zákl. benzín	-	-	80,2	-	-	-	-
Zákl. benzín + 15 % MTBE techn.	-	-	83,65	3,45	-	-	102
Zákl. benzín + Pb g/dm ³ 0,1324	-	-	87,7	7,5	-	-	-
Zákl. benzín + Pb g/dm ³ 0,2648	-	-	88,8	8,6	-	-	-
Zákl. benzín + Pb g/dm ³ 0,3970	-	-	89,1	8,9	-	-	-

Poznámka: * tzv. citlivosť pohonnej látky (k prevádzkovým podmienkam na ceste)

MTBE spoločne s tetraetylolom umeňuje znížiť konc. Pb v pohonnej látke na 0,15 g Pb/dm³

Príklad 8

229 708

Prísada 15 % hmot. techn. acetónu (95,3 % hmot. acetónu; 3,7 % hmot. terc-butylalkoholu; 0,8 % hmot. metylacetátu a 0,2 % hmot. vody) do benzínu s OČVM 91,6 a OČMM 85 sa zvýši na OČVM 95,6 a 86,9 OČMM.

Príklad 9

Prísada 5 % technickej zmesi etyl-terc-butyléteru a terc-butylalkoholu (etyl-terc-butyléter = 44,2 % hmot.; terc-butylalkohol = 31,7 % hmot.; etanol = 2,6 % hmot.; izobutén = 20,4 % hmot. a voda 1,1 % hmot.) k benzínu s OČVM 81,3 zvýši jeho OČVM na 84,3 a 10 % technickej zmesi na OČVM 86,3.

Príklad 10

Prísada 5 % zmesi éterov a alkoholov s izobuténom a vodou (izopropyl-terc-butyléter = 44,0 % hmot.; terc-butylalkohol = 4,3 % hmot.; izopropylalkohol = 22,6 % hmot.; diizobutény = 4,3 % hmot.; voda = 0,4 % hmot.; izobutén = 24,4 % hmot.) k benzínu s OČ 81,3 sa zvýši OČVM na 84 a s 10 % hmot. zmesi na 85,5. Samotný izopropyl-terc-butyléter má OČVM 110,9 a izobutyl-terc-butyléter 102,7.

Príklad 11

Surový produkt kyselinami katalyzovanej adície izoamylénu (2-metyl-1-buténu) na vodný roztok metanolu, pozostávajúci (v % hmot.) z 87 metyl-terc-amyléteru; 3,4 metanolu; 7,2 izoamylénu;

0,47 vody a 2,0 bližšie neidentifikovaných organických látok sa pridá v množstve 5 % k benzínu s OČ VM 81,3, čím sa zvýši jeho OČ VM na 83,1 a s 10 % na 85.

Príklad 12

Pôsobením izobuténu na destilačný zvyšok (pribudlina) z výroby etanolu fermentáciou melasy sa pri teplote 85 °C za katalytického účinku katexu v H-forme a silnokyslého zeolitu získa zmes alkoholov, éterov a vody tohto zloženia (v % hmot.): izobutén = 1,33; etyl-terc-butyléter = 2,45; n-propyl-terc-butyléter = 3,31; diizobutény = 2,8; izobutyl-terc-butyléter = 2,22; terc-butylalkohol = 20,29; etanol = 2,18; izoamyl-terc-butylétery = 18,74; n-propanol = 1,65; izobutanol = 5,57; izoamylalkohol = 32,8; vyššie alkoholy a étery = 26,5 a voda = 4,0. Z tejto zmesi 5 % sa pridá k benzínu OČ VM 81,3, čím sa zvýši jeho OČ VM na 82,8 a s 10 % zmesi na 83,2.

Príklad 13

Surový produkt adície izobuténu odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcie na vodný roztok etanolu pri teplote 90 °C za katalytického účinku sulfonovaného polypropylénu a fosforečnanového katalyzátora o zrní 1,5 až 2 mm, obsahujúci (v % hmot.): 70,3 etyl-terc-butyléteru; 10,6 etanolu; 12,1 terc-butylalkoholu; 0,7 vody; 1,6 diizobuténov a 4,8 C₄-uhľovodíkov sa v množstve 5 % pridá do benzínu s OČ VM 69,1, čím sa zvýši jeho OČ VM na 70,9, s 10 % na 72,9 a s 15 % na 86,7.

Príklad 14

229 708

Benzín s OČ VM 84,5 s prísadou 15 % acetónu (acetón obsahuje prímеси 5,6 % hmot. terc-butylalkoholu a 0,05 % hmot. vody) zvýši svoje OČ VM na 86,8, ďalších 0,3 g Pb/dm³ benzínu vo forme tetraetylolova na 89,1 a 0,4 g Pb/dm³ na OČ VM 91,3. Príklady 6 a 14 tiež ukazujú, že benzíny s obsahom kyslíkatých komponentov si zachovávajú svoju vnímavosť voči antidetonátorom na báze olova.

Príklad 15

Neetylizovaný základ pre motorový benzín (Special) so začiatkom destilácie 35 °C a koncom destilácie 170 °C pri destilačnom zvyšku 0,75 % obj. pozostáva ^{júci} z 54 % hmot. reformátu, 38 % hmot. ľahkého benzínu a 8 % hmot. aromatickej frakcie má OČ VM 87,4 a OČ MM 80,0, pričom citlivosť (OČVM - OČMM) je 7,4. Zmes 85 hmot. častí neetylizovaného benzínu, 7 hmot. častí terc-butylalkoholu, 1,7 hmot. častí metanolu a 6,3 hmot. častí acetónu má OČVM 91,9 a OČMM 83,0. Ďalej zmes pozostávajúca z 85 hmot. častí uvedeného neetylizovaného benzínu, 8 hmot. častí metyl-terc-butyléteru, 5,5 hmot. častí acetónu a 1,5 hmot. častí vody má OČVM 92,4 a OČ MM 83,5.

Príklad 16

229 708

S neetylizovaným benzínom (Special) špecifikovaným v príklade 15 s OČMM 80,0 sa jednak prídavkami 15 hmot. častí (na 85 hmot. častí benzínu) vysokooktánových komponentov, ako aj tetraetylolova získa benzín s vyšším OČVM, ako to vidno z výsledkov v tabuľke 3 a navyše je zrejмый synergizmus týchto zložiek.

Príklad 17

Postupuje sa podobným postupom ako v príklade 1, teda i s tým istým mólovým pomerom vyšších alkoholov a vody k izobuténu odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcie, len miesto vodného roztoku etanolu sa použije vodný roztok zmesi kyslíkatých organických zlúčenín, ktoré sú vedľajším, ekonomicky prakticky nezhodnocovaným produktom z výroby butanolov a 2-etylhexanolu oxoprocesom z propénu a syntézneho plynu. Zmes kyslíkatých organických zlúčenín má toto zloženie (% hmot.): voda = 11,45; izobutyraldehyd = 1,02; n-butyraldehyd = 4, izobutylalkohol = 32,71; n-butylalkohol = 4,92. Získané pohonné látky resp. vysokooktánový komponent pohonných látok, majú toto zloženie (v % hmot.): izobutén = 0,8; izobutyraldehyd = 0,63; n-butyraldehyd = 4,27; terc-butylalkohol = 9,88; n-butyl-terc-butyléter = 38,40; izobutyl-terc-butyléter = 36,23; izobutanol = 1,97; n-butanol = 5,53; diizobutény = 0,09 a voda = 1,23.

K základovému benzínu s OČVM 81,0 sa pridá uvedený vysokooktánový komponent pohonných látok (95 % benzínu + 5 % vysokooktánového komponentu), pričom sa získa motorový benzín s OČVM 82,6. Ďalším prídanim tetraetylolova na úroveň 0,13 g Pb.d^m-³ sa zvýši OČVM na 95.

T a b u l' k a 3

Prísada tetrae- tylolo- Pb (g.dn ⁻³)	Benzín		Metanol		Aceton		MTBE		Terc-amyletyl- éter		Izopropyl- alkohol	
	OČMM	OČ	OČMM	OČ	OČMM	OČ	OČMM	OČ	OČMM	OČ	OČMM	OČ
0-	80,0	-	85,2	5,2	83,5	3,5	83,4	3,45	83,0	3,0	83,3	3,3
0,132	83,9	3,9	87,8	7,8	87,6	7,6	87,5	7,5	87,0	7,0	86,2	6,2
0,265	85,3	5,3	88,9	8,9	88,7	8,7	88,6	8,6	87,9	7,9	87,8	7,8
0,397	86,0	6,0	89,4	9,4	89,0	9,0	88,9	8,9	88,0	8,0	88,1	8,1

Príklad 18

229 708

Postupuje sa podobne ako v príklade 17, len miesto uvedeného vodného roztoku zmesi kyslíkatých látok sa použijú ľahké podiely z rektifikácie 2-etylhexanolu (frakcia o t. v. 111 až 183 °C; hustota pri 20 °C = 812 kg.m^{-3} ; hydroxylové číslo = 466,3) vyrábaného oxoprocesom, tohto zloženia (% hmot.): voda = 0,7; izobutanol = 20,7; n-butanol = 51,0; izoamylalkohol = 4,1; 3-heptanón = 4,1; 2-etylhexanol = 15,3; 2-etylhexenal = 2,0; 2-etylhexanal = 2,0. Pôsobením odbutadienizovanej pyrolýznej C_4 -frakcie za katalytického účinku katexu v H-forme sa získajú pohonné hmoty, resp. vysokooktánový komponent pohonných látok tohto zloženia (% hmot.): izobutén = 0,8; diizobutény = 8,9; terc-butylalkohol = 1,1; voda = 0,2; terc-butyl-izobutyléter = 10,0; terc-butyl-n-butyléter = 31,9; terc-butyl-izoamyléter = 3,5; terc-butyl-2-etylhexyléter = 13,3; 2-etylhexanol = 3,3; izobutanol = 2,5; n-butanol = 12,3; izoamylalkohol = 4,6; zm. aldehydov a esterov a éterov C_4 až C_{12} = 9,2.

K základovému benzínu s OČVM 81,0 sa pridá uvedený vysokooktánový komponent pohonných látok (95 % benzín + 5 % vysokooktánový komponent), pričom sa získa motorový benzín s OČVM 82,3 a s 15 % komponentu má OČVM 82,8.

Príklad 19

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len surový produkt sa lepšie zbaví C_4 -frakcie, pričom sa získajú pohonné látky alebo komponent pohonných látok tohto zloženia (% hmot.): C_4 -uhľovodíky = 5,6; etyl-terc-butyléter = 71,08; terc-butylalkohol = 11,34; diizobutény = 1,78; etanol = 9,25 a voda = 0,99. Táto pohonná hmota má

OČVM 107,5. Keď základový benzín s OČVM 81,0 obsahuje prísadu 5 % tohto komponentu, OČVM dosahuje 83,2 a s 15 % komponentu OČVM dosahuje 86,7.

Príklad 20

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto vodného roztoku etanolu tento obsahuje ešte 8,7 % hmot. etylénglykolu na úkor etanolu. Surový produkt obsahuje /% hmot./: 8,9 C₄-uhľovodíkov; 69,1 etyl-terc-butyléteru; 12,1 terc-butylalkoholu; 0,5 vody; 3,6 etanolu; 6,1 mono-terc-butylglykoléteru; 1,3-di-terc-butylglykoléteru; 2,3 etylénglykolu a 4,3 diizobuténov.

Základový benzín s OČVM 81,0 pri obsahu 5 % tohto vysokooktánového komponentu si zvýši OČVM na 83,1.

Príklad 21

Do rotačného autoklávu o objeme 0,5 dm³ sa naváži 100 g benzínovej frakcie z termálneho krakovania o teplote varu 30 až 192 °C/101 kPa a brómovom čísle 16,5 g Br₂/100 g. K tomu sa pridá 25 g destilačných predkov frakcie o teplote varu 32 až 58 °C/101 kPa vydestilovaných z pyrolýznej C₅-frakcie s obsahom 17,5 % hmot. 2-metylbuténu a 8,7 % hmot. 2-metyl-1-buténu a ďalších komponentov C₅-frakcie. Brómové číslo frakcie je 167,7 g Br₂/100 g. Ďalej sa pridá 15 g zmesi n-butanolu s acetónom a vodou z acetónbutanolového kvasenia po zakoncentrovaní, s obsahom 3,5 % hmot. vody a 54 % hmot. n-butanolu. Ďalej sa pridá 1 g kyseliny trihydrogénfosforečnej a 1 g kyseliny sírovej a 12,5 g etanolu s obsahom 1 % hmot. vody. Nato sa autokláv uzavrie, odstráni sa z neho vzduch a do pretlaku 1,5 MPa sa privedie dusík. Potom sa za neustálej rotácie obsah autoklávu vyhreje na 95 °C a pri tejto teplote sa udržiava počas 6 h. Po ochladení získaný produkt sa zneutralizuje uhličitanom sodným a takmer kvantitatívne sa predestiluje.

je. Okrem neskonvertovanej časti východiskových surovín obsahuje hlavne ~~n~~butyl-~~terc~~butyléter, etyl-~~terc~~butyléter, di-ethyléter, di-~~n~~butyléter, ~~terc~~butylalkohol, ako aj ďalšie terciárne i sekundárne alkoholy, diacetón alkohol a stopy mezityloxiidu. OČVM tejto pohonnej zmesi je 90,5.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

229 708

1. Pohonné látky alebo komponenty pohonných látok s prímiesou vody na báze alifatických kyselíkatých zlúčenín s 1 až 15 atómami uhlíka v molekule a tiež uhľovodíkov, vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z 1 až 95 hmot. častí uhľovodíkov obsahujúcich 0,1 až 20 % hmot. diizoolefinov s 8 a/alebo 10 atómami uhlíka v molekule, 5 až 98 hmot. častí najmenej dvoch rôznych látok obecného vzorca R_1OR_2 , kde R_1 je vodík alebo alkyl alebo hydroxyalkyl s 1 až 8 atómami uhlíka a R_2 je alkyl- so 4 až 5 atómami uhlíka, s výhodou s terciárnym uhlíkom a 0,01 až 8 hmot. častí vody a/alebo 0,05 až 35 hmot. častí aspoň jednej látky obecného vzorca R_3COR_4 , kde R_3 a R_4 sú rôzne alebo zhodné a predstavujú vodík, alkyl alebo alkoxyl s 1 až 8 atómami uhlíka.

2. Spôsob výroby pohonných látok alebo komponentov pohonných látok podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na alkohol alebo zmes alkoholov obecného vzorca R_1OH , v ktorom R_1 je alkyl- alebo hydroxyalkyl- s 1 až 8 atómami uhlíka, s obsahom vody, prípadne tiež s prísadou ďalšej alebo ďalších ľahko horľavých komponentov, ako acetónu, zmesi ketónov, aldehydov C_1 až C_8 , nízkomolekulárnych esterov, acetálov a uhľovodíkov sa pôsobí za katalytického účinku kyslých katalyzátorov pri teplote 40 až 160 °C, s výhodou 70 až 100 °C a tlaku 0,1 až 5 MPa, s výhodou 1 až 3 MPa, olefínom alebo zmesou olefínov so 4 až 7 atómami uhlíka v molekule, obsahujúcich terciárny uhlík, s výhodou metylpropénom a metylbuténmi, pričom jednotlivý olefín C_4 až C_7 alebo zmes olefínov s terciárnym uhlíkom v molekule môžu byť samostatné alebo v zmesi s inými uhľovodíkmi, ako rovnoreťazcovými olefinmi, diénmi, parafínmi, nafténmi a aromaticmi.

3. Spôsob výroby podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že vodu obsahujúcim alkoholom je vodnatý syntetický izopropylalkohol a/alebo vodnatý syntetický etanol.

4. Spôsob výroby podľa bodu 2, prípadne 3, vyznačujúci sa tým, že vodu obsahujúcim alkoholom je fermentačný etanol,

s výhodou fermentačný alkohol, a/alebo zmes alkoholov a prípadne acetálov a esterov, tvoriacich pribudlinu.

5. Spôsob výroby podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že vodu obsahujúcim alkoholom je drevný a/alebo syntetický vodnatý metanol.

6. Spôsob výroby podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že vodu obsahujúcou zlúčeninou je vodnatý fermentačný alebo lig-nochemický acetón.

7. Spôsob výroby podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že vodu obsahujúcim alkoholom je zmes acetónu a n-butanolu z acetónbutanolového kvasenia.

8. Spôsob výroby podľa bodu 2 až 6, vyznačujúci sa tým, že kyslým katalyzátorom sú silné minerálne kyseliny, ako kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná.

9. Spôsob výroby podľa bodu 2 až 7, vyznačujúci sa tým, že kyslým katalyzátorom sú "ansolvokyseliny", ako oxidy fosforu samotné alebo na nosičoch, katiónmeniče v H-forme, s výhodou sulfonované organické polyméry, aktivované prírodné alebo syntetické zeolity.

10. Spôsob výroby podľa bodu 2 až 8, vyznačujúci sa tým, že olefinom C_4 alebo zmesou olefinov obsahujúcich izobutén je surová pyrolýzna C_4 -frakcia z produktov pyrolýzy uhľovodíkov na etylén a/alebo odbutadienizovaná pyrolýzna C_4 -frakcia a/alebo frakcia C_4 z katalytického krakovania.

11. Spôsob výroby podľa bodu 2 až 9, vyznačujúci sa tým, že zmesou olefinov C_4 až C_7 obsahujúcich v molekule terciárny uhlík je pyrolýzna C_4 -frakcia z produktov pyrolýzy uhľovodíkov na etylén, spravidla po odstránení cyklopentadiénu a izoprénu alebo C_5 -frakcia z katalytického krakovania.

12. Spôsob výroby podľa bodu 2 až 9, vyznačujúci sa tým, že zmesou olefinov C_4 až C_7 obsahujúcich v molekule terciárny uhlík je ľahký benzín z katalytického krakovania s koncom destilácie 50 až 90 °C.