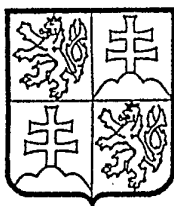


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 658

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 6878-89.5

(22) Přihlášeno : 06 12 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 10 L 1/06

(40) Zveřejněno : 11 06 91

(47) Uděleno : 20 05 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 07 92

(73) Majitel patentu : CHEMOPETROL, s. p., LITVÍNOV

(72) Původce vynálezu : MACEK VLADIMÍR ing., ŠVAJGL OLDŘICH ing., LITVÍNOV,
STANĚK VLADIMÍR, MOST, KOPECKÝ IVAN ing.,
PRAŽÁK VÁCLAV ing., KRATOCHVÍL VÁCLAV, LITVÍNOV,
BEDNÁŘ ZDENĚK ing., MOST

(54) Název vynálezu : Oxibenzin pro zážehové motory

(57) Anotace :

Řeší se složení oxibenzinu obsahujícího vedle uhlovodíků 0,5 až 10 % obj. kyslíkatých organických sloučenin pocházejících z vedlejších produktů petrochemických syntéz ethylalkoholu - oxisložka A a směsi C₄ a C₈-alkoholů oxonací propylenu - oxisložka B, v nichž jsou přítomny vedle ethylalkoholu a vody převážně ethery a alkoholy C₄ až C₈ při poměru obou vedlejších produktů A : B v autobenzinu 5 : 1 až 1 : 5 objemově, v oxibenzinu může být alternativně také olovo ve formě tetraethylolova do 0,25 g Pb/l.

Vynález se týká oxibenzinu pro zážehové motory obsahujícího nízkou koncentraci olova nebo bezolovnatého autobenzinu, který je aditivován směsí kyslíkatých derivátů uhlovodíků.

Autobenziny jsou trvale největším výrobkem z ropy prakticky na celém světě a v nynější době v nich rychle ubývá olova, které je jednak škodlivé z hlediska ekologického a jednak deaktivuje katalyzátory, určené k likvidaci emisí CO, C_xH_y a NO_x ve výfukových plynech. Snižování obsahu olova přináší nutnost zvýšit oktanová čísla složek procesně, což je spojeno se zvýšenými náklady. Kromě procesů změn uhlovodíků přinášejících kvalitnější typy směsí uhlovodíků se pro zvýšení oktanového čísla doporučují kyslíkaté sloučeniny, zvláště alkoholy C₁ až C₄ a odpovídající ethery. Kromě methanolu je však výroba těchto derivátů nákladná a jen lokálně použitelná, zvláště u ethylalkoholu. Při syntézách organických kyslíkatých sloučenin odpadají vedlejší produkty vzniklé paralelními a následnými reakcemi. V těchto produktech bývají ethery a voda jako hlavní nečistoty. Voda je lepším rozpouštědlem alkoholů než uhlovodíky a zejména ethylalkohol je obtížné převést do uhlovodíkového benzinu.

Oxibenzin pro zážehové motory tvořený směsí uhlovodíků vroucích mezi 20 až 220 °C a kyslíkatých sloučenin, zvláště alkoholů a etherů vroucích mezi 30 až 150 °C je podle vynálezu charakterizován tím, že se skládá z 90 až 99,5 % hmot. směsi uhlovodíků s oktanovým číslem 88 až 96 výzkumnou metodou a 0,5 až 10 % hmot. směsi kyslíkatých sloučenin pocházejících z vedlejších složek výroby ethylalkoholu-oxisložka A - a syntézy C₄ a C₈-alkoholů oxonací propylenu - oxisložka B - v poměru 5 : 1 až 1 : 5, přičemž oxisložka A obsahuje 60 až 80 % hmot. ethylalkoholu, 10 až 19 % hmot. vody a zbytek tvoří C₄-alkoholy a/nebo aldehydy a/nebo ethery, v nichž z 80 až 95 % převládá diethyléter, a oxisložka B obsahuje 80 až 95 % C₄ a C₈-alkoholů, 5 až 10 % hmot. vody a zbytek tvoří aldehydy a/nebo ethery, přičemž poměr mezi ethery a alkoholy je 1 : 5 až 10, poměr mezi C₄ a C₈-alkoholy je 5 až 10 : 1 a aldehydů v obou složkách je přítomno maximálně 10 % hmot. Tento oxibenzin může obsahovat 0,01 až 0,25 g olova/l ve formě tetraethylolova.

Řešení přináší výhody pro rafinérsko-petrochemické kombináty, kde se spojují výroby kapalných paliv a petrochemikálií. Lze zvýšit ekonomicky výhodně výrobu autobenzinů a výhodněji využít vedlejší produkty syntéz, z nichž některé se separátně daly pouze spalovat jako topný olej. Vzájemný vliv obou oxidických složek je pozitivní a neaditivní: ethylalkoholová složka se lépe rozpouští vlivem oxonační složky v benzinech a nastávají menší ztráty ethylalkoholu ve vodě, která se při míchání oddělí. Tím stoupne více antidetonační vlastnost směsi kyslíkatých aditiv než je lineární.

Kromě hlavního účinku lze dosáhnout ještě vedlejších ne méně významných účinků: Směsi podle vynálezu mají zdokonalené účinky na snížení tvorby ledu v karburátoru při studených startech a tím na neúplné spalování. Vyřazením frakce nečistot vznikající při destilační rafinaci syntetického ethylalkoholu z hotového produktu lze zvýšit kvalitu syntetického lihu a dosáhnout lepší ekonomické využitelnosti produktu syntézy.

V předloženém příkladě jsou ukázány hlavní vlastnosti autobenzinu vzniklého podle vynálezu.

Příklad

K přípravě autobenzinu podle vynálezu se použil základní uhlovodíkový autobenzin skládající se ze 70 % obj. reformátu s OČVM 95 a 30 % isomerizátu s OČVM 83, směs měla změřené OČVM 90,1.

K benzinu se přidávala směs vedlejších produktů syntézy ethylalkoholu (oxisložka A) a oxosyntézy (oxisložka B) v poměru 2 : 1 obj. U oxisložky A se jednalo o frakci nečistot vznikající při destilační rafinaci syntetického ethylalkoholu. Oxisložku B tvořily destilační zbytky a lehké podíly z destilace alkoholů C₄ a C₈. Zkoušela se rozpustnost a měřila odloučená voda v rozmezí koncentrací oxisložek A + B (2 : 1) 0,5 až 10 % obj. Analýzy oxisložky A a oxisložky B jsou v tabulce 1. V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky

mísení, z nichž vyplývá, že oxisložka B udržuje v menších koncentracích v roztoku veškerou oxisložku A, ve větších potom se odlučuje voda a ethylalkohol, přičemž ztráty ethylalkoholu do vody jsou vlivem oxisložky B podle vynálezu 4 až 5násobně menší.

Neaditiva zvýšení oktanového čísla je patrna z tabulky 3. Oktanové číslo směsi je o téměř 10 jednotek větší, než vypočtené z obou složek zvlášť. To platí i v případě přídatku 0,15 g Pb/l.

Byly ještě přezkoumány obě mezní koncentrace oxisložky A a oxisložky B (5 : 1 a 1 : 5). U 1. koncentrace se zvýšila ztráta ethanolu proti tab. 2 a u přídatku 5 % obj. směsi o 25 %, u 2. koncentrace se snížila ztráta o 75 % oproti poměru oxisložek A + B (2 : 1).

Tabulka 1

Analýzy vedlejších produktů syntéz ethylalkoholu (oxisložka A) a oxoalkoholů (oxisložka B)

produkt	oxisložka A	oxisložka B
ethylalkohol	75,5	0
voda	13,9	7,1
aldehydy	0,5	3,3
diethylether	8,9	0
butylethery	0	17,5
C ₄ -alkoholy	1,1 ^x	55,2 ^{xx}
C ₈ -alkoholy	0	10,0
jiné látky	0,1	6,9

x sek. + terc. C₄-alkohol

xx i-C₄ a n-C₄ alkoholy (1 : 2)

Tabulka 2

Odlučování vodní fáze při mísení uhlovodíkového autobenzinu s 0,5 až 10 % obj. oxisložka A + B (2 : 1) a oxisložky A

přídatvek % obj.	odluč. vodní vrstva % obj.		ztráty EtOH do vody %	
	oxisložky A + B	oxisložka A	oxisložky A + B	oxisložka A
0,5	neměřit.	neměřitel.	-	-
1,0	neměřit.	0,18	-	4,8
2,0	0,225	0,35	-	4,8
3,0	0,375	0,60	1,6	8,1
4,0	0,55	0,9	4,1	11,4
5,0	0,75	1,25	6,5	14,7
7,5	1,20	2,45	8,5	24,9
10,0 ^x	1,65	4,25	9,5	37,6

x pozn.

Vodní vrstva obsahovala oxisložky A + B 53,4 % hmot. ethanolu
oxisložky A 71,4 % hmot. ethanolu

Tabulka 3

Stanovení oktanových čísel VM směsných oxisložky A a oxisložky B (10 % obj. v základním uhlovodíkovém benzínu)

	zákl. benzin (ZB)	oxisložka A + B	ZB + oxisl. A	ZB + oxisl. B
OČVM skut.	90,1	91,2	91,6	88,5
teor.	-	90,6	-	-
Směsné OČVM				
skut.	-	103,1	115,1	74,1
teor.	-	93,4	-	-
OČVM s 0,15 g Pb/l	93,2	94,3	94,7	89,1

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Oxibenzin pro zážehové motory tvořený směsí uhlovodíků vroucích mezi 20 až 220 °C a kyslíkatých sloučenin zvláště alkoholů a etherů vroucích mezi 30 až 150 °C, vyznačující se tím, že se skládá z 90 až 99,5 % hmot. směsi uhlovodíků s oktanovým číslem 88 až 96 výzkumnou metodou a 0,5 až 10 % hmot. směsi kyslíkatých sloučenin pocházejících z vedlejších složek výroby ethylalkoholu - oxisložka A - a syntézy C₄ a C₈-alkoholů oxonací propylenu - oxisložka B - v poměru 5 : 1 až 1 : 5, přičemž oxisložka A obsahuje 60 až 80 % hmot. ethylalkoholu, 10 až 19 % hmot. vody a zbytek tvoří C₄ alkoholy a/nebo aldehydy a/nebo ethery, v nichž z 80 až 95 % převládá diethyléter, a oxisložka B obsahuje 80 až 95 % C₄ a C₈-alkoholů, 5 až 10 % hmot. vody a zbytek tvoří aldehydy a/nebo ethery, přičemž poměr mezi ethery a alkoholy je 1 : 5 až 10, poměr mezi C₄ a C₈-alkoholy je 5 až 10 : 1 a aldehydů v obou složkách je přítomno maximálně 10 % hmot.
2. Oxibenzin podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje 0,01 až 0,25 g olova/l ve formě tetraethylolova.