



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252688

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 L 1/04

(22) Přihlášeno 12 02 85

(21) PV 966-85

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 06 88

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV, STANĚK VLADIMÍR, MOST
PRAŽÁK VÁCLAV ing., KRATOCHVÍL VÁCLAV, LITVÍNOV

(54) Bezolovnatý vysokooktanový autobenzin

Řešení popisuje složení bezolovnatého vysokooktanového benzinu vyráběného pouze z uhlovodíkových složek, přičemž se vychází z produktů katalytického reformování s oktanovým číslem 88 až 95 a nízkoteplotní isomerizace lehkého benzinu vroucího nad 140 °C a zvláště z těžkého zbytku reformátu vroucího nad 140 °C.

Vynález se týká bezolovnatého vysokooktanového autobenzinu vyráběného ze široké frakce ropného benzinu kombinací katalytické nízkoteplotní isomerace a katalytického reformování na bimetalických katalyzátorech.

V celém světě pokračuje v osmdesátých letech tlak na zlepšování životního prostředí. Olovo přítomné v autobenzinech přímo působí na lidský organismus i na přírodu jako škodlivina. Navíc otravuje rychle katalytické čističe umístěné v automobilech a tím zhoršuje exhalace $CxHy$, CO a NOx . Olovnatá aditiva však jsou nejlevnější antidetonační prostředky pro autobenziny. Jejich odstranění z benzinů snižuje oktanovou hladinu benzinů v rafinerii o 5 až 8 jednotek OČVM. Proto je nutno rafinérské procesy vést při tvrdých podmínkách nebo zavádět jiné externí složky, zvláště neuhlovodíkové. Při výrobě bezolovnatých autobenzinů s OČVM přes devadesát jednotek se musí vyrábět katalytický reformát s oktanovým číslem 95 a vyšším, což je spojeno se ztrátou výtečku 2 až 5 % hm. a s kratší délkou pracovní periody o 20 až 50 % rel.

Dalšími složkami musí být benzinové frakce, jejichž OČVM neklesá pod 80 jednotek a současně musí mít nízké rozmezí bodů varu, aby se dosáhlo vhodné těkavosti autobenzinů. V hydroskimmingové rafinerii bez štěpných procesů lze použít pouze katalytický isomerizát s OČVM 82 až 84 jednotek. Žádné další složky běžně míchané do autobenzinů s olovem se nedají v měřitelné míře využít. Externě lze pak dodávat lehké olefinické složky z katalytického krakování nebo z pyrolýzy, alkyláty, oligomery (isohexany), příp. polymerní benziny. Kyslíkaté vysokooktanové sloučeniny dodávané zvenčí jsou limitovány ekonomicky i technicky obvykle v koncentracích do 10 % obj.

Vynález přináší novou recepturu vysokooktanového autobenzinu bez olova vycházející převážně z katalytického reformátu a nízkoteplotního isomerizátu C_5 a/nebo C_6 uhlovodíků. Bezolovnatý vysokooktanový autobenzin obsahuje katalytický reformát s oktanovým číslem výzkumnou metodou mezi 88 a 95, nízkoteplotní isomerizát z lehkého primárního benzinu vroucího do 45 až 75 °C a navíc zbytek z reformátu vroucí nad 140 °C v poměru 0,5 až 1,5:0,5 až 2,5:1. Výhodně obsahuje nízkoteplotní isomerizát 50 až 70 % hm. hexanů nebo 70 až 95 % pentanů. Jako alternativní frakce se přidávají do výrobku primární benzin vroucí mezi 30 až 135 °C a reformátové frakce s bodem varu do 95 °C a/nebo 95 až 140 °C případně jiné podobné frakce, které činí nejvýše 15 % obj. horového bezolovnatého autobenzinu.

Vysokooktanový automobilový benzin uvedeného složení se připraví tak, že se ropný benzin rozdělí na tři frakce A, B, C vroucí v rozmezí do 45 až 75 °C resp. 45 až 115 °C resp. 80 až 195 °C, frakce A výhodně s bodem varu do 45 až 50 °C se katalyticky isomerizuje na katalyzátoru obsahujícím platinu na alumině aktivované 3 až 15 % hm. chlóru pod tlakem vodíku při teplotách 100 až 200 °C na frakci A_1 , frakce B výhodně vroucí v rozmezí od 45 do 75 až 95 °C se převážně vyřazuje mimo autobenzin a frakce C vroucí výhodně od 85 až 90 do 160 až 185 °C se katalyticky reformuje na platino-rhéniovém katalyzátoru pod tlakem vodíku a část produktu označení C_1 s oktanovým číslem výzkumnou metodou mezi 88 až 95 se destilačně rozdělí na frakce D, E, a F, přičemž frakce F má začátek bodu varu mezi 140 až 165 °C a tato frakce se smísí s C_1 a A_1 v poměru 1:0,5 až 1,5:0,5 až 2,5 a tato směs činí minimálně 85 % obj. hotového vysokooktanového benzinu. Frakce A, z níž se připravuje isomerizát pod tlakem 2 až 10 MPa a s objemovou rychlostí 1 až 5 h^{-1} , může výhodně obsahovat 70 až 95 % hm. pentanů nebo má destilační rozmezí 45 až 75 °C a obsahuje 50 až 95 % hmot. hexanů zvl. metylpentanů. Frakce C se reformuje při 480 až 525 °C s objemovou rychlostí 1,5 až 2,5 MPa při tlaku 1,5 až 3,5 MPa.

Frakce D, E a F mohou být doplňujícími frakcemi do 15 % obj. hotového autobenzinu. Destilační charakteristika těchto frakcí je tato: frakce D do 65 až 95 °C, frakce E od 65 až 95 °C do 140 až 160 °C.

Vysokooktanový autobenzin bez olova obsahuje tedy vedle katalytického reformátu a isomerizátu těžký katalytický reformát. Poměr složek dovoluje regulovat obsah aromatů, destilační křivku, zvl. obsah lehkých podílů a dolaďuje hotový benzin nízkoaromatickou středně vroucí frakcí z reformátů nebo z hydrogenovaného benzinu, případně (to však zřídka) i střední reformátovou frakcí, které se vyrábí jako zdroj C_7 a C_8 aromatů.

Úpravy frakcí před katalytickými zušlechťovacími postupy respektují některé výhodné úpravy zvl. pro isomeraci buď jen pentanové nebo hexanové frakce, pro reformování pak buď těžší frakce, např. 110 až 185 °C nebo naopak lehčí, např. 85 až 160 °C. Hlavním poznatkem míchání těchto hlavních frakcí je vysoký pozitivní bonus v antidetonačních vlastnostech, který je překvapivý. Je totiž známo, že míchání isolkanů (lehčí a středně vroucích) s reformátem nebo jinými aromatickými frakcemi přináší negativní bonus. Pozitivní vliv má právě vysokooktanová aromatická frakce. Tento bonus pak dovolí využít nížeoktanové doplňující frakce, případně i jiné z vnějších zdrojů. Vysokooktanový zbytek reformátu nahrazuje zvyšování ostrosti reformování a tím nezanedbatelné úspory energií a hmoty.

V níže uvedeném příkladu jsou uvedeny výsledky vynálezu. Poměry složek a efekty nemají však omezit rozsah vynálezu.

P ř í k l a d

Ropný hydrogenovaný benzin s bodem varu 30 až 180 °C se destilačně rozdělil na 3 frakce vroucí v rozmezí A do 70 °C, B 70 až 100 °C až 180 °C. Frakce A se katalyticky isomerizovala při 7,5 MPa a 130 °C na katalyzátoru s 0,35 % hm. Pt na Al_2O_3 s 4,5 % hm. Cl na isomerizát A_1 . Frakce C se reformovala na Pt-Re-katalyzátoru při 505 °C a tlaku 2,5 MPa na kapalný reformát C_1 . Ten se částečně destilačně rozdělil na tři frakce D s bodem varu do 100 °C, E 100 až 155 °C, F nad 155 °C. Pro výrobu autobenzinů podle vynálezu se použily frakce A_1 , C_1 a F příp. se doladily frakcemi C nebo B. Složení frakcí pro mísení autobenzinů podle vynálezu je uvedeno v tab. 1.

V tab. 2 jsou uvedeny receptury podle vynálezu. Jsou namíchány tři vysokooktanové autobenziny s vypočteným OČVM od 92 do 96. Je patrné, že způsob podle vynálezu dává ve všech parametrech vyhovující autobenzin. Benzin má dobrou těkavost a je velmi čistý. V OČVM je nezanedbatelný bonus míchání až dvě jednotky. Benzin má také dobré oktanové číslo lehké frakce (do 100 °C).

Při výrobě bez použití vynálezu je nutno použít reformátu s oktanovým číslem 95 až 99 VM, přičemž dojde ke ztrátě výtěžku 2 až 4 % hm. a autobenzin má nekvalitní lehké frakce. Oktanové číslo nevykazuje téměř žádný bonus míchání. V tab. 2 jsou porovnány autobenziny, při použití vynálezu a bez redestilace reformátu s využitím vysokooktanového reformátu a dále s využitím toluenu (směsné OČVM = 115 jednotek).

Podobných výsledků se dosáhlo při namíchání autobenzinů podle vynálezu, v nichž se upravilo oktanové číslo VM přídatkem 10 až 15 % obj. frakce B popř. s jinými alternativními frakcemi v rafinerii.

T b u l k a 1

Složení frakcí pro mísení podle vynálezu

Frakce - označení charakteristika	A ₁ isome- rizát	C ₁ refor- mát	F zbytek refor- mátu	C těžký benzin	B lehký benzin	C ₂ refor- mát
analytické hodnoty						
d ₂₀	0,643	0,783	0,877	0,747	0,690	0,795
dest. křivka						
zač. °C	37	52	146	101	58	49
10 % obj. do °C	40	82	163	113	65	75
50 % obj. do °C	44	118	166	133	71	122
95 % obj. do °C	66	165	180	170	84	173
konec do °C	78	186	218	178	88	193
aromáty % hm.	0	63	95	9	2	67
tlak par kPa	85	28	1	5	29	28
OČVM	84,1	93,1	110,6	42,2	61,1	95,7
OČVM	81,6	82,6	98,7	44,4	60,3	84,2

T b u l k a 2

Vysokooktanové autobenziny podle vynálezu a srovnání s benzinem mimo rozsah vynálezu

vzorek č.	0	1	2	3	4	5	normo- vané
charakteristika	podle vynálezu mimo rozsah hodnoty						
složení v % obj.							
reformát (C ₁)	20	25	30	20	0	0	-
reformát (C ₂)	0	0	0	0	75	44	-
isomerizát (A ₁)	50	40	45	45	25	45	-
lehký benzin (B)	0	10	0	0	0	0	-
těžký benzin (C)	5	0	0	0	0	0	-
zbytek ref. (F)	25	25	25	35	0	0	-
toluen	0	0	0	0	0	11	-
výtěžek reformátu							
% hm.	86	86	86	86	84	84	-
analytické hodnoty:							
d ₂₀	0,736	0,743	0,745	0,755	0,741	0,741	min. 0,720
destilace zač. °C	39	37	36	43	44	44	min. 30
10 % obj. do °C	49	51	50	51	60	54	max. 60
50 % obj. do °C	88	88	94	104	105	82	max. 110
95 % obj. do °C	175	172	171	173	170	157	max. 180
konec destil. °C	199	193	195	203	191	179	max. 210
tlak par kPa	48	49	44	52	39	43	40 - 80
OČVM	92,5	92,4	94,4	96,3	93,0	92,6	90 nebo 96

R. 100 °C	-	81,7	84,6	84,6	79,0	81,5	-
OČVM výpočet	90,4	90,8	93,4	95,2	92,8	92,6	-
bonus OČVM	+2,1	+1,6	+1,1	+1,1	+0,2	0	-
delta R. 100 °C	-	10,7	9,8	10,7	14,0	11,1	(10) =

≠ nezávazné, informativní u benzenu s OČVM 96

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Bezolovnatý vysokooktavový autobenzin vycházející převážně z katalytického reformátu a nízkoteplotního isomerizátu C₅ - a/nebo C₆ uhlovodíků vyznačený tím, že obsahuje katalytický reformát s oktanovým číslem výzkumnou metodou mezi 88 až 95, nízkoteplotní isomerizát z lehkého benzínu vroucího do 45 až 75 °C a navíc zbytek z reformátu vroucí nad 140 °C v poměru 0,6 až 1,5:0,5 až 2,5:1.

2. Bezolovnatý vysokooktanový autobenzin podle bodu 1 vyznačený tím, že nízkoteplotní izomerizát obsahuje z 50 až 70 % hmot. hexany.

3. Bezolovnatý vysokooktanový autobenzin podle bodu 1 vyznačený tím, že nízkoteplotní izomerizát obsahuje 70 až 95 % hmot. pentanů.

4. Bezolovnatý vysokooktanový autobenzin podle bodu 1 až 3 vyznačený tím, že jeho alternativní frakce obsahuje primární benzin vroucí mezi 30 až 175 °C a reformátové frakce s bodem varu do 95 °C a/nebo 95 až 140 °C, případně jiné podobné frakce, které činí maximálně 15 % obj. hotového bezolovnatého autobenzinu.