



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219169
(11) (B1)

(22) Prihlášené 20 03 81
(21) (PV 2083-81)

(40) Zverejnené 30 07 82
(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 10 L 1/02,
C 10 L 1/10

(75)

Autor vynálezu

VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc., BRATISLAVA, MACHO VENDELÍN
ing. DrSc., NOVÁKY, TRUBAČ KAROL ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby pohonných látok

Spôsob výroby pohonných látok obsahujúcich okrem benzínových uhľovodíkov metyl-terc-alkyl-étery a prípadne alkoholy C_1 až C_5 i dialkylétery, zvlášť terc-alkoholy, sa uskutočňuje pri teplote 40 až 180 °C (80–150 °C) za katalytického účinku silných kyselín (H_2SO_4 , katex v H-forme, P_2O_5 na nosiči, silnokyslé zeolity) pôsobením etanolu alebo metanolu, prípadne s prímiesami vody, na benzín z kondenzačných (napr. z konverzie CO na uhľovodíky) alebo štiepných procesov (z katalytického krakovania ťažších frakcií, z produktov zvyškovej pyrolýznej C_5 -frakcie ap.). Taký benzín resp. benzínová frakcia obsahuje tiež nenasýtené uhľovodíky C_4 a ťažšie, prípadne i vodu. Zvýši sa tým množstvo pohonných látok a ich oktánové číslo, zníži v nich obsah olefínov a zníži nebezpečie smogu.

Vynález sa týka technicky ľahko realizovateľného spôsobu výroby pohonných látok pre zážihové motory, obsahujúcich okrem benzínových uhľovodíkov metyl-terc-alkylétery a prípadne tiež alkoholy C_1 až C_5 , zvlášť terc-alkoholy, i dialkylétery, na báze technicky i ekonomicky dostupných surovín.

Od pohonných látok pre zážihové motory sa požaduje veľmi dobrá odolnosť voči detonačnému spaľovaniu. Významné postavenie v nich zaujímajú benzíny, ktoré obsahujú nenasýtené uhľovodíky. Sú to napr. benzíny z katalytického krakovania na kyslých katalyzátoroch, nahydrogenované benzíny z pyrolýz ťažších uhľovodíkov, tiež benzíny z niektorých syntéz, napr. z konverzie syntézneho plynu alebo metanolu na uhľovodíky [Europ. Chem. News 33, No 895, 27 (1979); Deutsch D. J.: Chem. Eng. 87, No 7, 43 (1980)]. Nenasýtené uhľovodíky zvyšujú oktánové číslo benzínov, ale vnášajú do nich aj niektoré nevýhodné vlastnosti, napr. menšiu stálosť v uskladnení, stratu antidetonačných vlastností v namáhanom režime práce motorov. Ľahké oktánové veľmi cenné podiely sú zdrojom strát a navyše podporujú v ovzduší tvorbu fotochemického smogu.

Tieto nedostatky olefinických benzínov podstatne zmierňuje, resp. rieši spôsob výroby pohonných látok podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby pohonných látok obsahujúcich okrem benzínových uhľovodíkov metyl-terc-alkylétery a prípadne alkoholy i dialkylétery s 1 až 5 atómami uhlíka uskutočňuje tak, že na benzín z kondenzačných alebo štiepných procesov, obsahujúcich tiež nenasýtené uhľovodíky C_4 a ťažšie, a prípadne i vodu, sa pôsobí etanolom alebo metanolom za prítomnosti kyslých katalyzátorov.

Teda podstatou je konverzia ľahkých rozvetvených alkénov na terciárne alkylétery, ktoré sú v čistom stave stooktánové a v koncentráciách do 20 % v benzíne nadstooktánové so zmesným oktánovým číslom výskumnou metódou (OČ VM) 110 a viac.

Výhodou spôsobu výroby pohonných látok podľa tohto vynálezu je jednak ich vyššie oktánové číslo, a tým vyššia odolnosť voči vysokootáčkovému klepaniu, zvýšenie výťažkov benzínu, zníženie jeho nenasýtenosti. Ďalšou výhodou je zmenšenie sklonu takého benzínu v studenom období k tvorbe námraz v nasávacom trakte niektorých typov automobilov a zmenšenie nebezpečenstva tvorby smogu.

Podľa tohto vynálezu sa na benzín alebo jeho frakciu, obsahujúcu nenasýtené rozvetvené uhľovodíky C_4 a ťažšie, najmä však metylpropén a metylbutény, prípadne tiež prímеси vody, pôsobí alkoholom, výhodne metanolom alebo etanolom pri teplote 40 až 180 °C, s výhodou pri 80 až 150 °C za spolupôsobenia kyslých katalyzátorov v plynnej, resp. v parnej fáze alebo v kvapalnej fáze pri tlaku atmosferickom alebo zvýšenom. Zvýšenie tlaku možno dosiahnuť okrem vlastnej tenzie pár kom-

ponentov reakčnej zmesi prívodom inertného plynu, ako dusíka, argónu, oxidu uhličitého, prípadne tiež oxidu uhoľnatého. Kyslým katalyzátorom môžu byť jednak minerálne kyseliny, ako kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná, jednak silné organické kyseliny, ako kyselina benzénsulfónová, kyseliny p-toluénbenzénsulfónová ap. Pre tieto účely z hľadiska technickej jednoduchosti vhodnejšie sú však „ansolvokyseliny“, najmä sulfónované polyméry, ako sulfónovaný polyetylén, sulfónovaný polypropylén, sulfónovaná kopolymérna styrén-divinylbenzénová živica, sulfónovaná fenolformaldehydová živica ap., ďalej oxidy fosforu samotné alebo na nosičoch, kyslé, zvlášť silnokyslé prírodné a syntetické zeolity. Na týchto katalyzátoroch pri teplote nad 120 °C dávajú s alkoholmi príslušné étery okrem olefinov s terc-uhlíkom dokonca aj rovnoreťazcové olefiny.

Spôsob výroby pohonných látok podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať pretržite, polokontinuálne i kontinuálne.

Ďalšie podrobnosti spôsobu výroby, ako aj ďalšie výhody spôsobu podľa vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm³ sa navážia 200 g frakcie C_5 benzínu z katalytického krakovania, ktorá obsahuje 30 % hmot. metylbutánu, 10 % hmot. pentánu, 5 % hmot. 1-penténu, 35 % hmot. zmesi 1- a 2-metylbuténov, 18 % hmot. 2-penténov a 2 % hmot. uhľovodíkov C_4 a C_6 (z nich 0,3 % izobuténu), ktorá má OČ VM 82,6. K tomu sa pridá 40 g metanolu spolu s 2 g konc. kyseliny sírovej. Nato sa autokláv uzavrie, odstráni sa z neho vzduch a do pretlaku 1 MPa sa privedie dusík. Potom za neustálej rotácie sa obsah autoklávu vyhreje na 90 °C a pri tejto sa udržiava počas 4 h. Potom sa obsah autoklávu schladí a ďalej sa predestiluje diferenciálnou destiláciou tak, že destilačný zvyšok tvorí len 4 g. Získa sa 236 g frakcie (destilátu), čím množstvo pohonnej hmoty vzrastie o 18 % a jej OČ VM je 91.

Príklad 2

Do spodu prietochného reaktora s náplňou 1000 cm³ katexu v H-forme (sulfónovaná kopolymérna styrén-divinylbenzénová živica) o celkovej výmennej kapacite 5,59 mmolekvivalentu/g v dusíkovej atmosfére pri teplote 85 ± 1 °C a celkovom pretlaku 2,5 MPa sa nastrekuje frakcia C_5 benzínu z katalytického krakovania, špecifikovaná v príklade 1 v množstve 300 g.dm⁻³.h⁻¹ a metanol v množstve 60 g.dm⁻³.h⁻¹. Vrchom reaktora cez účinný chladič sa odvádza pohonná hmota, ktorej OČ VM je 91.

Príklad 3

Podobným postupom ako v príklade 2, ale s využitím fosforečnanového katalyzátora zrnien 1,5 až 2 mm (č. kyslosti = 298,6 mg KOH/g;

P = 22,61 % hmot.; Ca = 2,92 % hmot., ďalej prítomný Si, Mg, Fe, Cu) a pri teplote 140 ± 2 °C sa získava pohonná hmota, ktorej OČ VM je 92.

Príklad 4

Postupom podľa príkladu 1 sa za katalytického účinku kyseliny sírovej pôsobí metanolom na pyrolýzu C_5 frakciu (z pyrolýzy benzínu na etylén), z ktorej sa predtým oddelil izoprén, cyklopentadién a pentadiény a má OČ VM 83,5. Zvyšková C_5 -frakcia obsahuje 32 % hmot. 2-metylbuténov. Pôsobením metanolu za podmienok uvedených v príklade 1 sa získa produkt vo výťažku 117 %, ktorý obsahuje 42 % hmot. metyl-terc-amyliéru (TAME) a má oktanové číslo 93.

Príklad 5

Benzín z konverzie metanolu na benzín na zeolite ZSM-5 (400 °C, tlak 0,3 MPa) sa vedie spolu s metanolom podobne ako v príklade 2 do kontaktu so silnokyslým katexom pri teplote 85 °C. Výťažok benzínu vzrastie na 107 % pri zisku dvoch oktanových jednotiek.

Príklad 6

Zvyšková pyrolýzna C_5 -frakcia špecifikovaná v príklade 4 sa vedie do prietochného reaktora, obsahujúceho 1000 cm³ katexu v H-forme, v množstve 250 g.dm⁻³_{kat}.h⁻¹ a 50 g.dm⁻³_{kat}.h⁻¹ metanolu s obsahom 2,5 hmot. vody, pri teplote 150 °C a pretlaku 3 MPa v dusíkovej atmosfére, čím sa získava produkt, ktorý má oktanové číslo 94.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 5, len benzín z konverzie metanolu obsahuje 0,5 % vody

a 1,7 % hmot. metanolu. Tento benzín sa vedie spolu s ďalším pridaným metanolom v množstve ako v príklade 2 do kontaktu so silnokyslým katexom pri teplote 85 °C a celkovom tlaku pár reagujúcich komponentov, nasýtených uhľovodíkov a dusíka 2,5 MPa. Výťažok benzínu vzrastie na 108 % pri zisku troch oktanových jednotiek.

Príklad 8

Do rotačného autoklávu špecifikovaného v príklade 1 sa naváži 200 g benzínovej frakcie z termálneho krakovania o teplote varu 39 až 192 °C/101 kPa a brómovom čísle 16,5 g Br₂/100 g. K tomu sa ešte pridá 50 g destilačných predkov frakcie o t. v. 32 až 58 °C/101 kPa vydestilovaných zo skladovanej pyrolýznej C_5 -frakcie s obsahom 17,5 % hmot. 2-metyl-2-buténu a 8,7 % hmot. 2-metyl-1-buténu a ďalších komponentov C_5 -frakcie. Brómové číslo frakcie je 167,7 g Br₂/100 g. Ďalej sa pridá 25 g metanolu s 2 g kyseliny sírovej a 1 g kyseliny trihydrogénfosforečnej i 15 g etanolu s obsahom 4 % 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. Nato sa priamo z autoklávu za prívodu tepla elektricky vyhrievanými stenami vydestiluje cez chladič 284 g pohonnej hmoty, ktorá okrem neskonvertovaných východiskových surovín obsahuje metyl-terc-alkylétery a etyl-terc-alkylétery, dimetyléter, dietyléter, sekundárne a terciárne alifatické alkoholy. OČ VM tejto pohonnej hmoty je 89. Jej aditíviáciou tetraalkylolovom v porovnaní s bežnými aditíviáciami ďalej ešte rýchlejšie vzrastá oktanové číslo.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby pohonných látok obsahujúcich okrem benzínových uhľovodíkov metyl-terc-alkylétery a prípadne alkoholy i dialkylétery s 1 až 5 atómami uhlíka, pri teplote 10 až 160 °C a celkovom tlaku 0,5 až 4 MPa, spravidla za spolupôsobenia parciálneho tlaku inertného plynu 0,2 až 3 MPa, vyznačujúci sa tým, že na benzín o teplote varu 4 až 200 °C z kondenzačných alebo štiepných procesov, obsahujúci minimálne 4 % hmot. nenasýtených uhľovodíkov C_4 až C_{11} sa za prítomnosti kyslých katalyzátorov pôsobí etanolom alebo metanolom.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že benzín pochádza z katalytického krakovania ťažších uhľovodíkov.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že benzín pochádza z produktov pyrolýzy ťažších uhľovodíkov na etylén.

4. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že benzín pochádza z konverzie metanolu na benzín na katalyticky účinných molekulových sítach.

5. Spôsob výroby podľa bodu 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že benzín z kondenzačných alebo štiepných procesov obsahuje ako prímes rozpustnú alebo rozptýlenú vodu.

6. Spôsob výroby podľa bodu 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že na benzín z kondenzačných alebo štiepných procesov sa pôsobí voduobsahujúcim etanolom alebo voduobsahujúcim metanolom.