



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 214 507

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 08 78
(21) PV 5214-78

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 10 L 1/06

(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 28 02 84

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV

(54)

Autobenzín s nízkým obsahem olova a síry

Vynález se týká autobenzínu s nízkým obsahem olova a síry pro středně kompresní motory, který neobsahuje olefiny a skládá se z 10 až 30 % obj. lehkých alkaliokých uhlovodíků s počtem uhlíků 5 a 6, z 70 až 90 % aromatických koncentrátů vroucích v rozmezí 40 až 210 °C a 0,05 až 0,20 g olova na litr jako tetraetylolovo nebo směs tetraetyl a tetrametylolova v poměru 1 : 3, jehož oktanové číslo výzkumnou metodou je 87 až 94.

1

Vynález se týká nového druhu vysokooktanového benzínu, který má nízkou koncentraci alkylolovnatých aditiv, nízký obsah síry i olefinů a hodí se pro použití ve středněkompresních motorech při všech jejich režimech.

Moderní vysokooktanové benzíny přešly v posledních deseti letech několika důležitými stádii vývoje. V této době se postupně začaly projevovat jako nejzávažnější ukazatele vedle ekonomické závislosti na ropné surovině exhalační produkty. Při spalování benzínu v motorech dochází při některých režimech ke vzniku produktů nedokonalého spalování zvláště kysličníku uhelnatého, vznikají i lehké uhlovodíky, které se nespálily nebo jen dehydrogenovaly a vznikají též kysličníky dusíku. Kromě těchto hlavních tří škodlivých exhalátů unikají do okolí motorů sloučeniny olova, sirné sloučeniny a polycyklické aromáty. Do této doby se nalezlo již několik řešení, jimiž se škodlivé exhalace snižují. Jsou to jednak úpravy chodu motorů, jimiž se zabránuje spalování bohatých směsí benzínu se vzduchem, jednak se zařazují za motory katalytické čističe, které za přítomnosti katalyzátorů obsahujících drahé kovy přeměňují exhalační produkty na neškodné sloučeniny. Toto účinné opatření se však stává bezpředmětným, pokud nejsou modernizovány také používané autobenzíny. Olovnaté sloučeniny tékající z motoru se spaliny deaktivují katalyzátory. Za přítomnosti používaných katalyzátorů se mění sirné sloučeniny na kyselinu sírovou, která má silné korozivní účinky na výfukové cesty a zhoršuje kvalitu v. pouštěných plynů. V celém světě probíhá proto v současnosti intenzivní výzkumná činnost, při níž se hledají nejvhodnější kombinace spalitelných složek pro výrobu paliv pro automobilové motory se sníženými koncentracemi olova a síry. Zkoušejí se kyslíkaté sloučeniny s vysokými antidetonačními vlastnostmi místo olova jako přísady k uhlovodíkům. Snižuje-li se koncentrace olova v uhlovodíkových autobenzínech, je nutno nadměrně zvyšovat koncentrace aromatických uhlovodíků, které samy jsou toxické a jsou prekursor polyaromátů v exhalačních zplodinách. Při samotném snižování koncentrace olova a současném vzrůstu aromátů dochází k nerovnoměrnému rozdělení oktanového čísla podél destilační křivky benzínu. To se kompenzuje převážně tím, že se přidává olovo ve formě tekavějšího tetrametylolova a stále více se používá olefinických složek, např. z katalytického krakování nebo z pyrolýzy benzínu. Olefinické složky však nepříznivě ovlivňují chod motorů při vysokých otáčkách. Moderní benzíny musí být namíchány tak, že se přidávají ekonomicky velmi nevýhodné nearomatické složky jako izomerizáty nebo alkyláty, případně i kyslíkaté sloučeniny. Tím se udržuje nízká koncentrace olova (od 0 do 0,4 g/l) a obsah aromátů pod 40 až 50 %, např. obvyklý benzín typu PREMIUM obsahuje 30 % izomerizátu a alkylátu při koncentraci olova okolo 0,15 g/l.

Vynález řeší většinu uvedených problémů jednoduchým způsobem a předkládá se v něm receptura vysokooktanového benzínu pro středněkompresní motory. To jsou motory s kompresním poměrem mezi 8 až 9 a stávají se nyní nejrozšířenější v celém světě. Benzín je nízkoolovnatý, nízkosirný a nemá prakticky žádné olefiny. Přitom je relativně vyrovnaný v oktanovém čísle podél destilační křivky a jeho obsah aromátů je výhodně snížen volbou vhodného olovnatého aditiva, které má největší vliv na antidetonační vlastnosti benzínu i při své velmi nízké koncentraci. Benzín se skládá z 10 až 30 % obj. lehkých alkanických uhlovodíků s počtem uhlíků 5 a 6 a 70 až 90 % obj. aromatických koncentrátů vroucích v rozmezí 40 až

210 °C. K tomuto základnímu benzínu se přidá 0,05 až 0,20 g olova na litr. Olovo se dodává podle vynálezu výhodně ve formě tetraetylolova nebo ve směsi tetrametyl- a tetraetylolova v poměru 3 : 1 a jeho OČVM je 87 až 94 jednotek. Lehké alkanické uhlovodíky mohou pocházet z primární destilace ropy a jsou před přidáním do směsi výhodně zbaveny síry na 1 až 10 ppm katalytickou hydrogenací na kobaltmolybdenovém nebo nikl-molybdenovém katalyzátoru a mají konec bodu varu do 50 až 65 °C. Lehké alkanické uhlovodíky mohou také pocházet z izomerizace frakce obsahující C₅ a/nebo C₆ alkany, přičemž je tento pochod buď nízkotepelný, nebo středotepelný, tj. probíhá při 100 až 200 °C, příp. 300 až 450 °C. Aromatické koncentráty obsahují převážně C₇ až C₁₁ monocyklické aromáty získané katalytickým reformováním ropného těžkého benzínu s bodem varu 90 až 190 °C, výhodně 105 až 170 °C. Aromatické koncentráty mohou být pyrolýzní benzíny dvoustupňově hydrogenované a zbavené diolefinů i olefinů. Ke směsi se nejvýhodněji přidává v udané koncentraci tetraetylolovo nebo jeho směs s tetrametylolovem 3 : 1.

Provede-li se rozbor hlavních význaků vynálezu a určí významnost vzhledem k dosavadním zkušenostem lze konstatovat, že benzín podle vynálezu splňuje veškeré požadavky. Hlavním znakem vynálezu je odstranění disproporce mezi oktanovými čísly lehkých i těžkých frakcí výběrem lehké frakce. Tato má sama vysoké oktanové číslo proti těžkým frakcím z ropy, vynikající vnímavost k alkylolovům a pozitivní bonus při míchání s aromáty, zvláště těžšími.

Předložený vynález zde navazuje na čs. autorské osvědčení č. 186 870, kde byl podobný pozitivní bonus pro směsi lehkých primárních ropných benzínů pro vysokokompresní motory a aromatických koncentrátů nalezen v koncentračních rozsazích alkylolov 0,3 až 0,8 g Pb/l a kde optimum ve směsích olovo základních alkylolov leželo mezi 1 : 1 až 1 : 3 TEO : TMO.

Druhým rysem vynálezu je volba aromatické frakce bez olefinů. Vynález dává možnost výběru mezi katalytickým reformátem a pyrolýzním benzínem a zdůrazňuje přítomnost těžších aromátů, které mají dvě hlavní přednosti: již uvedený vysoký neaditivní přírůstek oktanového čísla směsi s lehkými uhlovodíky a vysoké oktanové číslo těchto samotných sloučenin. Základní směs je vybrána tak, že lze uplatnit další dva rysy vynálezu. Ačkoliv je známo, že tetrametylolovo je níževroucí než tetraetylolovo a že vyrovnává rozdíly oktanových čísel podél destilační křivky, volba základní směsi dovoluje ustoupit od tohoto, převážně užívaného, typu aditiva a dávkovat tetraetylolovo (TEO) nebo definovanou směs obou. TEO dává podle zjištění vynálezu u navržené směsi daleko větší oktanový přírůstek než TMO a udaná směs TEO a TMO navíc i v nízkých koncentracích převyšuje lineárně vypočítané oktanové číslo obou základních alkylů olova.

Benzín podle vynálezu dovolí vyrovnat se s dodávkou předepsaného nízkoolovnatého benzínu na trh a přitom se nepřekročí ani kritické koncentrace aromátů, aniž je nutno přidávat další ekonomicky náročné složky neobsahující aromáty. Předložené číselné údaje v příkladu dokreslí hlavní efekty. Údaje jsou vybrány z rozsáhlého experimentálního materiálu a je jimi dokázán každý hlavní rys vynálezu.

Příklad

Při destilaci ropy se získala široká benzínová frakce vroucí do 175 °C, ta byla kata-

lyticky hydrogenována na kobalt-molybdenovém katalyzátoru a odsířena pod 1 ppm S. Destilací se izolovala frakce do 65 °C a frakce 105 až 175 °C vedle odpadajících frakcí 65 až 85 °C. Frakce 105 až 175 °C byla katalyticky reformována a produkt stabilizován oddestilováním butanů. V tabulce 1 jsou charakteristiky obou frakcí, které byly použity dále podle vynálezu k přípravě autobenzínů, a také dosud vyráběný autobenzín.

V další fázi se smíchala lehká frakce s reformátem v objemovém poměru 1 : 4 a byly přidány TEO a TMO na 0,15 g Pb/l. Antidetonační vlastnosti obou směsí jsou patrné v tabulce 2 a je ukázán i bonus směsi proti linearitě, což přispívá též ke zvýšení výsledného oktanového čísla podle vynálezu. S TEO se získá OČVM o 2,1 jednotky vyšší než s TMO a i se 75 % TMO a 25 % TEO (PM-75) ještě o 0,9 jednotky vyšší OČ VM.

Ekonomický důsledek je patrný z tabulky 3. U základního benzínu lze snížit OČ VM o 2 jednotky přidáním lehké frakce z 20 až 30 % obj. Přídavkem jen TEO se pak i z tohoto základu vyrobí hladce autobenzín s OČ VM 91 s 0,15 g Pb/l.

Místo samotného reformátu byly zkoušeny též C₉ - aromatické koncentráty z extrakce aromatů a z dvoustupňově hydrogenovaného pyrolýzního benzínu. Bonus při mísení s LF vzrostl na 1,2 až 1,4 jednotky.

Pokud se použije místo LF izomerizát C₅-C₆ uhlovodíků s OČ VM 83 bez olova, pak se bonus při míchání s aromatickými koncentráty snižuje na cca 0,5 jednotky při 20 až 30 % obj. izomerizátu ve směsi.

Tabulka 1

Dvě hlavní frakce podle vynálezu k výrobě nízkoolovnatého autobenzínu

frakce	lehká frakce (LF)	reformát (R)	LF : R = 1,4
d ₂₀	0,637	0,766	0,738
dest. křivka zač. °C	34	47	41
10 % obj. do °C	38	76	65
50 % obj. do °C	44	119	105
90 % obj. do °C	60	157	155
95 % obj. do °C	64	166	162
konec °C	67	182	175
S ppm	5	0	1
OČ VM	74,6	92,0	88,9
OČ VM + 0,15 g TMO	78,0	94,2	91,7
aromáty % hm.	0	57,2	45,9

Tabulka 2

Antidetonační hodnoty směsí frakcí podle vynálezu

směs LF : R	1 : 4	
OČ VM základ (vypočtené)	89,5 (88,5)	bonus 1,0
OČ VM + 0,15 g TMO/l vypočt.	91,0	
OČ VM + 0,15 g TMO/l skutečné	91,7	bonus 0,7

OČ VM + 0,15 g TEO/l skutečné	93,8	podle vynálezu
OČ VM + 0,15 g PM ^x) - 75/l skuteč.	92,6	podle vynálezu

Tabulka 3

Snížení koncentrace aromátů v autobenzínu BA-91 přidavkem TEL a lehké frakce

	původní receptura	podle vynálezu
OČ VM základ	89,5	87,5
OČ VM + 0,15 g Pb/l (TMO)	91,7	89,5
OČ VM + 0,15 g Pb/l (TEO)	93,8	91,6
aromáty % váh.	48,0	43,0
poměr LF : R obj.	1 : 4	3 : 7

Podle reformátu uvedeného v tabulce 3 a v tabulce 1 byly ověřeny další aromatické koncentráty jednak z hydrogenovaného pyrolýzního benzínu, jednak z extrakce aromátů v poměru 1 : 1 k uvedenému reformátu. I při těchto směsích aromátů se projevil prakticky stejný bonus při namísení s 10 až 30 % lehké benzínové frakce jako s reformátem samotným. Tak při ředění směsi reformátu a hydrogenovaného pyrolýzního benzínu 30 % lehkého benzínu z tabulky 1 se získalo OČ VM 91,8 s 0,15 g Pb jako TEO/l.

x) (75 % TMO a 25 % TEO)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Autobenzín s nízkým obsahem olova a síry pro středněkompresní motory prostý olefinů, vyznačený tím, že se skládá z 10 až 30 % obj. lehkých alkanických uhlovodíků s počtem uhlíků 5 a 6, z 70 až 90 % aromatických koncentrátů vroucích v rozmezí 40 až 210 °C a 0,05 až 0,20 g olova na litr jako tetraetylolovo nebo směs tetraetyl- a tetrametylolova v poměru 1 : 3 a jeho oktanové číslo výzkumnou metodou je 87 až 94.

2. Autobenzín podle bodu 1, vyznačený tím, že lehké alkanické uhlovodíky pocházejí z primární destilace ropy a jsou před přidáním do autobenzínu zbaveny síry na 1 až 10 ppm katalytickou hydrogenací na kobalt-molybdenovém nebo nikl-molybdenovém katalyzátoru a mají konec bodu varu 60 až 65 °C.

3. Autobenzín podle bodu 1, vyznačený tím, že aromatické koncentráty obsahují převážně C₇ až C₁₁ monocyklické aromáty, získané katalytickým reformováním ropného těžkého benzínu s bodem varu 90 až 190 °C, výhodně 105 až 170 °C.

4. Autobenzín podle bodu 2, vyznačený tím, že lehké alkanické uhlovodíky pocházejí z izomerizace frakce obsahující C₅ nebo/a C₆ alkany při nízkoteplotním nebo středoteplotním režimu.

5. Autobenzín podle bodu 3, vyznačený tím, že aromatické koncentráty pocházejí z výro-

by aromatů extrakcí.

6. Autobenzín podle bodu 1, 3 a 5, vyznačený tím, že aromatické koncentráty pocházejí z pyrolýzních benzínů dvoustupňovou hydrogenací zbavených diolefinů a olefinů.